

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

**МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ
РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им М.В. Ломоносова**

Химический факультет

На правах рукописи

КРАВЧУК ДМИТРИЙ НИКОЛАЕВИЧ

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ РЕАГЕНТОВ В
РЕАКЦИЯХ АРИЛИРОВАНИЯ И МЕТАЛЛИРОВАНИЯ.**

02.00.03 – органическая химия

диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Д.х.н., доцент Т.В.Магдесиева

Научный консультант:

Д.х.н. профессор К.П.Бутин

Москва 2002

1. Введение.	7
2. Обзор литературы. Реакции образования связи М-С на примере фуллереновых, макроциклических и хелатных комплексов переходных металлов.	10
2.1 Строение, электрохимические свойства и реакционная способность [60]- и [70]- фуллеренов.	10
2.1.1 Сравнение строения [60]- и [70]- фуллеренов.	11
2.1.2 Окисление [60]- и [70]- фуллеренов.	13
2.1.3 Восстановление [60]- и [70]- фуллеренов.	13
2.1.3.1 Электрохимические методы генерирования анионов [60]- и [70]- фуллеренов.	15
2.1.3.2. Строение и свойства анионов фуллеренов C_{60}^{n-} и C_{70}^{n-}	17
2.1.4 Реакции электрохимического алкилирования фуллеренов.	20
2.1.5 Электрохимически активируемые реакции с участием анионов [60]- и [70]- фуллеренов в качестве медиаторов.	24
2.1.6 Методы синтеза экзоэдральных комплексов фуллеренов с переходными металлами.	27
2.2 Общие подходы к синтезу хелатных и порфириновых комплексов Fe, Co, Ni и Ru, содержащих σ-связь М-алкил и М-арил.	34
2.2.1 Реакции электрохимического алкилирования металлокомплексов.	40
2.2.2 Реакции электрохимического арилирования металлокомплексов.	41
2.2.3 Электрохимически- активируемая миграция алкильных и арильных групп в порфириновых комплексах переходных металлов.	46
3. Обсуждение результатов.	50
3.1 Электрохимический синтез экзоэдральных комплексов [60]- и [70]- фуллеренов с металлами платиновой группы.	50
3.1.1 Синтез экзоэдральных металлокомплексов с использованием фуллерена в качестве медиатора.	52

3.1.2 Синтез экзоэдральных металлокомплексов C_{60} и C_{70} путем прямого электрохимического генерирования активных частиц, содержащих Pd(0) и Pt(0).....	60
3.1.3 Электрохимические свойства и строение экзоэдральных Pd-комплексов [60]- и [70]- фуллеренов.....	63
3.1.4 Полуэмпирические расчеты энергий граничных орбиталей.	70
3.1.5 Сравнение электрохимических свойств экзоэдральных металлокомплексов C_{60} и C_{70}	73
3.2 Электрохимическое арилирование хелатных и макроциклических комплексов переходных металлов с помощью солей дифенилиодония... 78	
3.2.1 Электронные и электрохимические свойства исследуемых комплексов.....	78
3.2.2 Электрохимические свойства солей дифенилиодония.	84
3.2.3 Свойства макроциклических и хелатных комплексов, содержащих σ -связь М-С.	85
3.2.4 Электрохимически активируемые реакции арилирования с использованием солей дифенилиодония.	87
3.2.4.1 Электрохимическое арилирование порфириновых и хелатных комплексов Co(II).....	87
3.2.4.2 Использование медиаторов для проведения реакции электрохимического арилирования.....	92
3.2.4.3 Электрохимически активируемые реакции арилирования комплексов Co(III).	96
3.2.4.4 Электрохимическое арилирование порфириновых комплексов Fe(III).....	96
3.2.4.5 Электрохимическое арилирование порфириновых комплексов Ru(II).....	98
3.2.4.6 Электрохимическое арилирование порфириновых и хелатных комплексов Ni(II).	99
3.2.5 Получение продуктов арилирования макроциклических и хелатных комплексов Fe и Co методом встречного синтеза.	103
3.3 Электрохимически активируемые реакции арилирования C_{60}..... 106	
4. Экспериментальная часть. 110	

4.1. Приборы и электроды.....	110
4.2. Очистка растворителей и фонового электролита.....	112
4.3. Аргон.	112
4.4. Общая методика электрохимических измерений.	113
4.5 Синтез исходных соединений.	113
4.5.1. Синтез цимантренилдифенилфосфина [267].	113
4.5.2 Синтез борфторида дифенилйодония [268].	114
4.5.3 Синтез хелатных и порфириновых комплексов Fe и Co.....	114
4.5.3.1. Синтез $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyCl}$ [264]:	114
4.5.3.2. Синтез $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{Py}_2$ [269]:.....	115
4.5.3.3. Синтез мезо-тетрафенилпорфирина кобальта(II) (CoTPP).	116
4.5.3.4. Синтез мезо-тетрафенилпорфирина кобальта(III) ($\text{Co}(\text{TPP})\text{Cl}$).	116
4.5.3.5. Синтез хлорида мезо-тетрафенилпорфиринжелеза(III) ($\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$).....	116
4.5.3.6. Синтез мезо-тетракис(п-метоксифенил)порфирина (TMPP).....	117
4.6. Получение продуктов арилирования макроциклических и хелатных комплексов Fe и Co методом встречного синтеза.	117
4.6.1. Синтез $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyPh}$ [264]:.....	117
4.6.2. Реакция мезо-тетрафенилпорфирина кобальта(III) (CoTPP) с фениллитием.....	118
4.6.3. Реакция мезо-тетрафенилпорфиринжелеза(III) ($\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$) с фенилмагнийбромидом.	119
4.7. Методики проведения электрохимических реакций.....	119
4.7.1. Общая методика препаративной электрохимической наработки анионов [60]- и [70]- фуллеренов.	119
4.7.1.1. Реакция дианиона [60]- фуллерена с $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	120
4.7.1.2. Реакция дианиона C_{60}^{2-} с $\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ в присутствии трифенилфосфина.	121
4.7.1.3. Реакция электрохимически генерированного $\text{Pd}^0(\text{Ph}_3\text{P})_2$ с C_{60} ...	121
4.7.1.4. Реакция дианиона C_{60}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии (бис-дифенилфосфиноферроцена) (dppf).	122

4.7.1.5. Реакция дианиона C_{60}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии дифенилфосфиноцимантрена (dppsum).....	122
4.7.1.6. Реакция дианиона C_{60}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии бис-дифенилфосфинорутеноцена (dppr).....	123
4.7.1.7. Реакция электрохимически генерированного $Pd^0(Ph_3P)_2$ с C_{70} ...	123
4.7.1.8. Реакция дианиона C_{70}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии бис-дифенилфосфинорутеноцена (dppr).....	124
4.7.1.9. Реакция дианиона C_{70}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии dppsum.....	124
4.7.2. Общая методика электрохимического арилирования порфириновых и хелатных комплексов Fe, Co, Ni и Ru с помощью $Ph_2^+IBF_4^-$	125
4.7.2.1. Реакция мезо-тетракис(п-метоксифенил)порфирина кобальта(II) (CoTMPP) с $Ph_2^+IBF_4^-$	126
4.7.2.2. Реакция мезо-тетракис(п-метоксифенил)порфирина кобальта(II) (CoTMPP) с $Ph_2I^+BF_4^-$ в присутствии 1,5-динитроантрахинона-9,10.....	126
4.7.2.3. Реакция мезо-тетрафенилпорфирина кобальта(II) CoTPP с $Ph_2I^+BF_4^-$	126
4.7.2.4. Реакция мезо-тетрафенилпорфиринжелеза (III) (Fe(TPP)Cl) с $Ph_2I^+BF_4^-$	127
4.7.2.5. Реакция мезо-тетрафенилпорфиринникеля(II) (NiTPP) с $Ph_2I^+BF_4^-$	127
4.7.2.6. Реакция мезо-тетраметилпорфиринрутенийкарбонила (RuTMP(CO)) с $Ph_2I^+BF_4^-$	127
4.7.2.7. Электрохимическое арилирование $Co(dmgh)_2Py_2$ с помощью $Ph_2^+IBF_4^-$	128
4.7.2.8. Электрохимическое арилирование $Co(dmgh)_2PyCl$ с помощью $Ph_2^+IBF_4^-$	128
4.7.2.9. Электрохимическое арилирование (Me-Pic) $_2$ Co с помощью $Ph_2^+IBF_4^-$	128
4.7.2.10. Электрохимическое арилирование (MeO-Pic) $_2$ Co с помощью $Ph_2^+IBF_4^-$	129
4.7.2.11. Электрохимическое арилирование (MeO-Pic) $_2$ Ni с помощью $Ph_2^+IBF_4^-$	129
4.7.3. Электрохимически активируемые реакции арилирования C_{60}	129

4.7.3.1 Реакция C_{60}^{2-} с $Ph_2I^+BF_4^-$	129
4.7.3.2. Реакция C_{60}^{2-} с тест-регентом $PhMe_3NPF_6$	130
Выводы.....	131
Список литературы.....	132

1. Введение.

Электрохимическая активация реакций органических и металлоорганических соединений стоит на одной из высших ступеней иерархической лестницы методов активации химических реакций. Основная суть ее состоит в первоначальном переносе электрона от электрода к субстрату или от субстрата к электроду (непосредственно или через так называемый медиатор), в результате чего образуются анион-радикальные или катион-радикальные частицы, обладающие повышенной реакционной способностью по сравнению с первоначальной невосстановленной (или неокисленной) формой. Активация реакций электрическим током не требует использования дополнительных химических реагентов - окислителей или восстановителей, - и поэтому имеет преимущества, связанные с проблемами экологии. Поэтому неудивительно, что в настоящее время электрохимический синтез и особенно электрохимический катализ интенсивно изучается во многих лабораториях мира.

Круг известных к настоящему времени реакций, активируемых электрохимическим переносом электрона, достаточно широк, он включает в себя как чисто органические, так и металлоорганические реакции (см. например [1-6]). В связи с темой диссертационной работы можно отметить, что до сих пор наименее исследованными остаются электрохимически активируемые реакции, в которых образуется связь $C(sp^2)$ -M. Реакции подобного типа можно рассматривать двояко, в зависимости от того, активация какого реагента реализуется - как арилирование (или винилирование) металлоорганических соединений или как металлизирование, т.е. введение металлоорганического фрагмента в органический субстрат. В обоих случаях реакция приводит к образованию новой σ -связи металл – углерод.

Целью настоящей работы является разработка электрохимических подходов к синтезу металлоорганических соединений со связью $C(sp^n)$ -M, ($2 \leq n < 3$), содержащих редокс-активные лиганды. В качестве редокс-активных лигандов были выбраны фуллерены, порфирины, а также N-содержащие хелатирующие лиганды. Металлокомплексы, содержащие вышеуказанные лиганды, являются очень перспективными объектами для проведения

электрохимически активируемых реакций, поскольку способны претерпевать по несколько редокс-переходов, как в катодной, так и в анодной области потенциалов.

В данной диссертационной работе исследована электрохимическая активация реакций арилирования по металлу ряда хелатных и порфириновых комплексов Fe, Co, Ni и Ru, приводящих к образованию металлоорганических соединений со связью C(sp²)-металл, а также электрохимическая активация реакций металлизации фуллеренов C₆₀ и C₇₀, в результате которой образуются η²-экзоэдральные комплексы фуллеренов с переходными металлами (Pd и Pt).

Диссертация имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. В литературном обзоре рассматривается строение и электрохимические свойства [60]- и [70]- фуллеренов, методы генерирования анионов фуллеренов, реакции с их участием, методы алкилирования и металлизации фуллеренов, а также строение, методы получения и свойства макроциклических и хелатных комплексов Fe, Co, Ni и Ru, содержащих связь C-M.

Обсуждение результатов состоит из двух больших разделов. Первая часть посвящена разработке электрохимического метода синтеза экзоэдральных комплексов [60]- и [70]- фуллеренов с металлами платиновой группы.

Интерес к фуллеренам в последние полтора десятилетия можно считать всеобщим; он связан прежде всего с возможностью создавать на основе фуллеренов так называемые “трехмерные молекулярные архитектуры” с перспективой их практического использования в различных молекулярных устройствах.

В основе предложенного нами метода лежит новый тип электрохимического медиаторного процесса, при котором анион фуллерена выступает одновременно как в роли переносчика электрона с электрода на исходный металлокомплекс, так и в роли основного структурообразующего агента. С использованием данного подхода синтезированы новые комплексы фуллеренов, содержащие два редокс- активных фрагмента, один из которых электроактивен в катодной области потенциалов (фуллереновое ядро), а другой – в анодной области потенциалов (металлоценильный фрагмент), причем оба эти фрагмента связаны между собой дифенилфосфинпалладиевым мостиком,

который также редокс активен. В работе проведено исследование электрохимических свойств полученных экзоэдральных комплексов [60]- и [70]-фуллеренов, сделанные выводы подтверждены полуэмпирическими расчетами методами PM3(tm) и ZINDO/1.

Необычные редокс- свойства соединений данного типа, а также наблюдаемый внутримолекулярный перенос заряда, позволяет предположить, что они найдут широкое применение в различных областях, например, в качестве фотоактивных и электроактивных материалов, высокоэффективных катализаторов и т. п.

Вторым направлением наших исследований является разработка метода электрохимического синтеза σ -арильных производных N-содержащих макроциклических и хелатных комплексов Fe, Co, Ni и Ru с помощью солей дифенилйодония, которые ранее не предлагались в качестве арилирующих агентов в реакциях электрохимического синтеза. Настоящее исследование является продолжением цикла работ по электрохимическому созданию связи C(sp²)-M, проводимых в лаборатории Теории и механизма органических реакций химического факультета МГУ [7-12].

Следует сказать, что помимо указанных выше публикаций [7-12] в литературе имеется всего лишь две работы по электрохимическому синтезу соединений переходных металлов, содержащих σ -связь металл-арил [13;14]. Электрохимическое арирование порфириновых и хелатных комплексов Co, Ni и Ru ранее не изучалось, а по электрохимическому арированию железопорфиринов имеется всего лишь одна работа, в которой в качестве арилирующего агента используется галогенбензол [13].

Главным преимуществом предлагаемого в настоящей работе йодониевого метода является возможность проведения реакции при значительно менее катодном потенциале (более чем на 1,5 В), чем при использовании традиционных арилирующих агентов (таких как, галогенбензолы), что значительно снижает вклад побочных процессов.

Для подтверждения того, что соли дифенилйодония могут служить достаточно универсальными арилирующими агентами в различных электрохимических реакциях, нами проведено арирование [60]- фуллерена.

В последней главе приведены методики проведения экспериментов.

2. Обзор литературы. Реакции образования связи М-С на примере фуллереновых, макроциклических и хелатных комплексов переходных металлов.

В первой главе литобзора будут рассмотрены строение, электрохимические свойства, основные известные к настоящему времени электрохимически активируемые реакции C_{60} и C_{70} , а также методы получения металлокомплексов [60]- и [70]- фуллеренов.

Вторая глава литобзора посвящена методам электрохимически активируемого образования связи М-С, а также электрохимическим свойствам хелатных и порфириновых комплексов переходных металлов арилированных по атому металла.

2.1 Строение, электрохимические свойства и реакционная способность [60]- и [70]- фуллеренов.

История открытия фуллеренов начинается в 1973 году, когда Д.А.Бочвар и Е.Г.Гальперн в России [15] и несколько раньше Е.Осава в Японии [16] на основании квантово-химических расчетов предсказали возможность существования шаровидных молекул, состоящих только из атомов углерода: карбододекаэдра – C_{20} и карбоикосаэдра – C_{60} . Благодаря замкнутой электронной оболочке и большой степени сопряженности двойных связей, они должны были быть достаточно устойчивыми. Соединения этого типа позднее будут названы фуллеренами, в честь американского архитектора и инженера Ричарда Бакминстера Фуллера (1895–1983), который впервые построил геодезический купол, состоящий из пяти- и шестиугольников.

Первое экспериментальное доказательство существования фуллеренов было получено в 1985 году группой Р.Е.Смаллей, Р.Ф.Курла и Н.В.Крото (за что они были удостоены в 1996 году Нобелевской Премии по химии [17]) при моделировании существования «углеродных звезд» путем испарения графита при температуре 10000 °С под воздействием лазерного излучения в струе гелия [18]. На масс-спектрограммах паров углерода они обнаружили четкий пик для массы 720, и небольшой пик для массы 840, соответствующие молекулам C_{60} и C_{70} , соответственно. Открытие в 1985 году первых фуллеренов дало мощный

толчок для последующего открытия целого класса соединений, имеющих подобную структуру, также названных фуллеренами, а также вызвало и продолжает вызывать огромный интерес среди исследователей из разных областей науки.

Фуллерены могут служить основой для синтеза различных соединений с трехмерной архитектурой, молекулярных проводов [19], соединений с нелинейными оптическими свойствами [20;21] и т. д. После обнаружения сверхпроводимости фуллеридов щелочных металлов ведутся интенсивные поиски комплексов фуллеренов со сверхпроводящими свойствами, на фуллерены возлагают надежды как на перспективный материал для аккумуляторов водорода [22;23]. Есть ряд работ, где обсуждается возможность использования производных фуллеренов в качестве лекарственных препаратов, например [24].

Фуллерены, наряду с фталоцианинами, порфиринами и другими подобными молекулами являются примером так называемых «электронных губок», соединений, способных обратимо последовательно принимать и отдавать достаточно большое (три и более) число электронов [25;26]. Такие соединения являются очень перспективными объектами для осуществления различных электрохимически активируемых реакций. В связи с высокой электрохимической активностью фуллеренов для изучения их свойств широко используется вольтамперометрия, циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и различные модификации этих методов, такие как дифференциальная импульсная вольтамперометрия и т. д.

2.1.1 Сравнение строения [60]- и [70]- фуллеренов.

Фуллерен C_{60} (рис 1) состоит из шестидесяти идентичных атомов углерода, при этом он содержит два различных типа С-С связей. Это более короткие связи, при сочленении двух шестичленных колец (длина связи 1.38 Å) и более длинные, при сочленении шестичленных и пятичленных колец (длина связи 1.45 Å) [27]. Поведение более коротких связей напоминает поведение двойных связей в олефинах, например, при координации металла при образовании η^2 -комплексов.

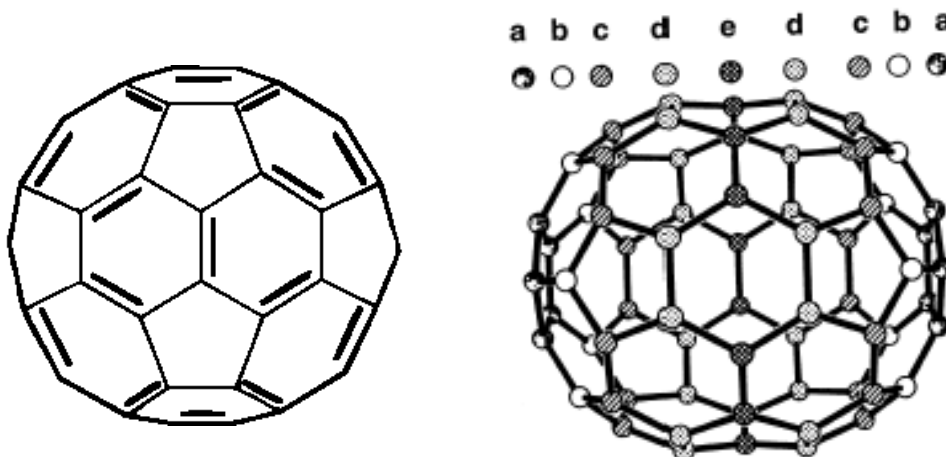


Рис. 1. Фуллерены C_{60} и C_{70} .

В [60]- фуллерене содержится тридцать одинаковых $C=C$ связей при сочленении двух шестичленных колец, поэтому проведение реакций часто осложняется множественным присоединением по этим связям, приводящим к образованию различных региоизомеров.

Если C_{60} содержит два типа $C-C$ связей, σ и π , и только последние активны по отношению к металлкарбеноидам, то C_{70} содержит уже 8 типов $C-C$ связей [28]. Это является главным отличием C_{70} от C_{60} , вследствие этого уже монозамещенные [70]- фуллерены могут существовать в виде нескольких изомеров. В соответствии с классификацией, представленной в [29], углерод-углеродные связи с максимальным π характером (наиболее реакционноспособные) обозначаются как C_c-C_c , C_a-C_b . (см. рис. 1) и располагаются вблизи полюса [70]- фуллерена. Эти связи имеют максимальное отклонение угла, образованного гибридными орбиталями углерода, от 120° , свойственного sp^2 гибридизации. Связь C_a-C_b , является более реакционноспособной, чем связь C_c-C_c . В работе [30] был рассчитан Хюккелевский порядок π -связей в фуллерене C_{70} , и показано, что C_a-C_b и C_c-C_c связи имеют максимальный порядок (см. табл. 1) и наибольшую реакционноспособность, что подтвердилось экспериментально.

Табл. 1. Хюккелевский π -порядок [30] и длины [31] связей в фуллерене C_{70} .

Связь	Порядок связи	Длина связей, Å
Ca-Ca	0.477	1,4608
Ca-Cb	0.579	1,3788
Cb-Cc	0.479	1,4553
Cc-Cc	0.602	1,3643
Cc-Cd	0.469	1,4702
Cd-Cd	0.469	1,4174
Cd-Ce	0.545	1,4136
Ce-Ce	0.489	1,4851

Фуллерены являются электрохимически активными частицами, они способны как окисляться, так и восстанавливаться [32]. Сродство к электрону и потенциал ионизации (а также потенциалы восстановления и окисления, соответственно) для C_{60} и C_{70} и для одинаковых производных этих фуллеренов также очень близки [33;34]. Рассмотрим процессы окисления и восстановления более подробно.

2.1.2 Окисление [60]- и [70]- фуллеренов.

Окисление [60]- и [70]- фуллеренов достаточно затруднено, что было предсказано теоретически в работе [35]. Также это согласуется с высоким первым потенциалом ионизации, составляющим в газовой фазе для C_{60} 7.6 эВ [36]. Впервые химически обратимое и электрохимически квазиобратимое одноэлектронное окисление C_{60} и C_{70} было осуществлено в 1993 году в работе [37]. C_{60} в 1,1,2,2-тетрахлорэтилене окисляется при потенциале +1.26 В (относительно Fc/Fc^+), а C_{70} - при +1.20 В [37]. Разница между первым потенциалом восстановления и первым потенциалом окисления, то есть энергетическая щель между ВЗМО и НСМО фуллерена, в растворе составляет 2.32 В для C_{60} и 2.22 В для C_{70} . Следует отметить, что до появления этих работ окисление фуллеренов считалось необратимым [38;39].

2.1.3 Восстановление [60]- и [70]- фуллеренов.

Электрохимическое поведение фуллеренов в катодной области

потенциалов представляет наибольший интерес, так как [60]- и [70]- фуллерены способны обратимо восстанавливаться вплоть до образования аниона C_n^{6-} [33]. (см. рис. 2)

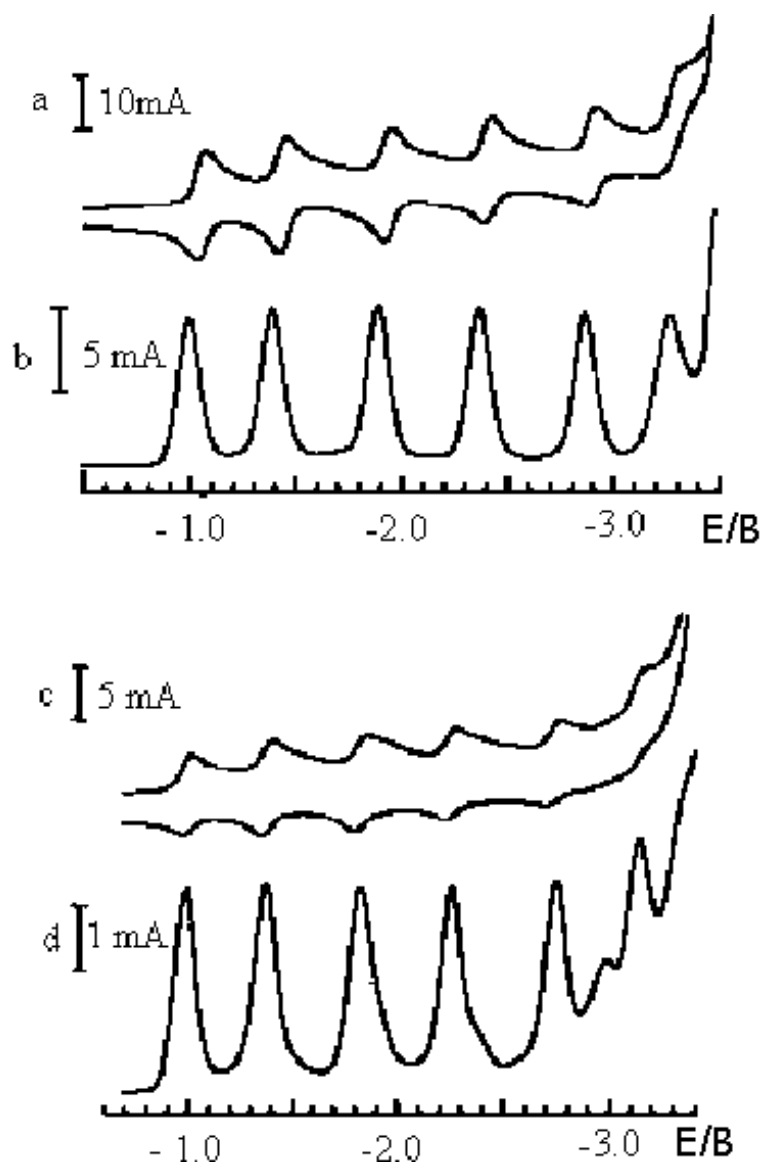


Рис. 2. Вольтамперограммы C_{60} (a, b) и C_{70} (c, d) в смеси ацетонитрил: толуол, в присутствии Bu_4NPF_6 , при $-10^\circ C$, полученные методом ЦВА (при скорости развертки потенциала 100 мВ/с (a и c), и методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии (b и d), (амплитуда импульс 50 мВ, ширина импульса 50 мс, период 300 мс, скорость развертки потенциала 25 мВ/с) [33].

Описанные в литературе способы получения анионов фуллеренов можно разделить на два основных типа: электрохимические и химические. Электрохимические методы генерирования анионов имеют ряд несомненных преимуществ перед химическими, такие как возможность селективного

генерирования нужного аниона и отсутствие в растворе посторонних веществ. Рассмотрим электрохимические методы генерирования [60]- и [70]-фуллеренов более подробно.

2.1.3.1 Электрохимические методы генерирования анионов [60]- и [70]-фуллеренов.

В апротонных растворителях [60]-, [70]- и другие фуллерены могут образовывать многозарядные анионы. Высокая симметрия молекулы и большое число атомов, образующих ее, обуславливают высокую степень вырожденности низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) или, по крайней мере, приводит к небольшой разности энергий свободных орбиталей. Для C_{60} теоретически в ряде работ [40-45] было предсказано, что нижние свободные орбитали являются трижды вырожденными. Следовательно, можно ожидать, что электрохимически (или химически) фуллерен C_{60} может быть последовательно обратимо восстановлен вплоть до образования аниона C_{60}^{6-} . Это подтвердили авторы работы [46], которым удалось получить твердый K_6C_{60} . Потенциалы для шести последовательных волн восстановления были впервые рассчитаны [47] с использованием метода силового поля Карплуса [48]. Несмотря на грубое приближение, используемое в Борновской модели, вычисленные значения стандартных потенциалов для последовательного одноэлектронного восстановления C_{60} достаточно хорошо совпали с экспериментально наблюдаемыми значениями, полученными в различных апротонных растворителях.

Однако наблюдать все волны восстановления для C_{60} (и C_{70}), удалось далеко не сразу. Авторы [49], используя в качестве растворителя хлористый метилен, наблюдали только два первых пика восстановления. Вскоре [50] было сообщено о получении трех волн восстановления C_{60} при использовании CH_2Cl_2 , тетрагидрофурана, бензонитрила и 1,2-дихлорбензола. Три обратимых и четвертая необратимая волны были получены при использовании смесей растворителей толуол/ацетонитрил [50]. Первыми же, кто сообщил об обратимом четырехэлектронном восстановлении C_{60} и C_{70} в хлористом метиле была группа Кадиша [51]. Первые два пика восстановления были полностью обратимыми даже при очень продолжительном времени измерения, характерном для спектроэлектрохимических исследований, а оставшиеся два

были полностью обратимыми только при очень высокой скорости развертки потенциала.

Обнаружить и доказать возможность обратимого образования C_{60}^{5-} в бензоле впервые удалось в работе [38], с использованием ультрамикрорефлекта, что позволило свести к минимуму омические потери. Шесть обратимых волн восстановления для C_{60} были впервые получены в работе [33] и независимо [52]. В обеих работах использовалась смесь толуола и полярного растворителя, такого как ацетонитрил или диметилформамид, а для достижения полной химической обратимости и высокого разрешения пиков регистрацию циклических вольтамперограмм проводили при низких температурах (-10°C). Вольтамперограммы, полученные в работе [33], представлены на рис. 2.

Электрохимическое получение C_{60}^{6-} было также проведено в работах [53] и [54]. В первом случае исследователи проводили измерения в жидком аммиаке, содержащем KI в качестве фонового электролита, а во втором случае использовался диметиламин.

Согласно данным квантовохимических расчетов, в отличие от фуллерена C_{60} , НСМО которого трижды вырождены, НСМО для фуллерена C_{70} вырождена только дважды [55], но было показано, что энергия НСМО+2 очень близка к энергии НСМО и НСМО+1, так что для C_{70} также можно было теоретически ожидать образования гексааниона, что и было продемонстрировано в работе [56] при использовании смеси растворителей толуол/ацетонитрил, а также в диметиламине [54], в которых авторы наблюдали шесть обратимых волн на циклических вольтамперограммах см рис. 2. (с и d).

Сравнительный анализ потенциалов восстановления C_{60} и C_{70} показал [50], что первый и второй потенциалы восстановления для этих фуллеренов почти одинаковы (в смеси толуол/ацетонитрил), хотя третий пик восстановления C_{60} примерно на 80 мВ сдвинут в катодную область относительно потенциала C_{70} . Отличие в третьем потенциале легко объяснялось простой делокализацией зарядов [50]. Так как C_{70} больше, чем C_{60} , то ему будет легче присоединить три электрона, чем меньшему C_{60} . Сходство первых и вторых потенциалов восстановления для C_{60} и C_{70} впервые было качественно объяснено в работе [57] путем рассмотрения таких структурных факторов, как энергия напряжения и число пирацикленовых колец, составляющих молекулу.

Таким образом, электрохимические методики позволяют точно контролировать заряд образующегося аниона, поэтому препаративный электролиз является оптимальным способом генерирования анионов фуллеренов, когда присутствие фонового электролита не мешает проведению дальнейшей реакции с их участием. Однако, наличие 100 - 1000 кратного (а часто и большего) избытка фона по сравнению с реагентами иногда порождает проблему выделения продукта реакции.

2.1.3.2. Строение и свойства анионов фуллеренов C_{60}^{n-} и C_{70}^{n-} .

В апротонных растворителях анионы фуллеренов проявляют себя как довольно сильные основания. В табл. 2 приведены значения pK_a (константы кислотности) для гидридов и анионов гидридов C_{60} , измеренные в диметилсульфоксиде (ДМСО) при 25 °С. [58]

Табл. 2. pK_a для гидридов и анионов гидридов [60]- фуллерена ДМСО.

Гидрид	$pK_{a,1}$	$pK_{a,2}$	$pK_{a,3}$	$pK_{a,4}$
$C_{60}H^-$	8.9			
$C_{60}H_2$	4.7	16		
$C_{60}H_3^-$	9	9	25	
$C_{60}H_4$		16	16	37

Сильные кислоты, такие как трифторуксусная или хлорная, легко протонируют дианион фуллерена, образуя коричневый раствор $C_{60}H^-$ [59], при использовании в качестве растворителя о-дихлорбензола. В литературе даже описан способ получения $C_{60}H_2$ взаимодействием между C_{60}^{2-} и трифторуксусной кислотой [58;59].

Для подтверждения обратимости реакций восстановления, а также для записи спектров анионов фуллеренов, широко используются спектроэлектрохимические методы. Спектры анионов фуллеренов в видимой области не отличаются в достаточной степени, [51;60;61] чтобы однозначно определить их заряд в растворах. Однако, спектры в ближней ИК области характерные для каждого аниона C_{60}^{n-} ($n=1-4$) [62] и C_{70}^{n-} ($n=1-4$) [63], пригодны для их качественного и количественного определения (рис. 3).

Первые пять анионов [60]- и [70]- фуллеренов были охарактеризованы

методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [64-67]. Положение ЭПР сигнала, а так же величина g-фактора являются характеристичными для каждого аниона и, хотя они весьма сильно зависят от температуры и растворителя, ЭПР может служить надежным методом идентификации аниона C_{60}^{n-} в растворе и в твердом состоянии [68].

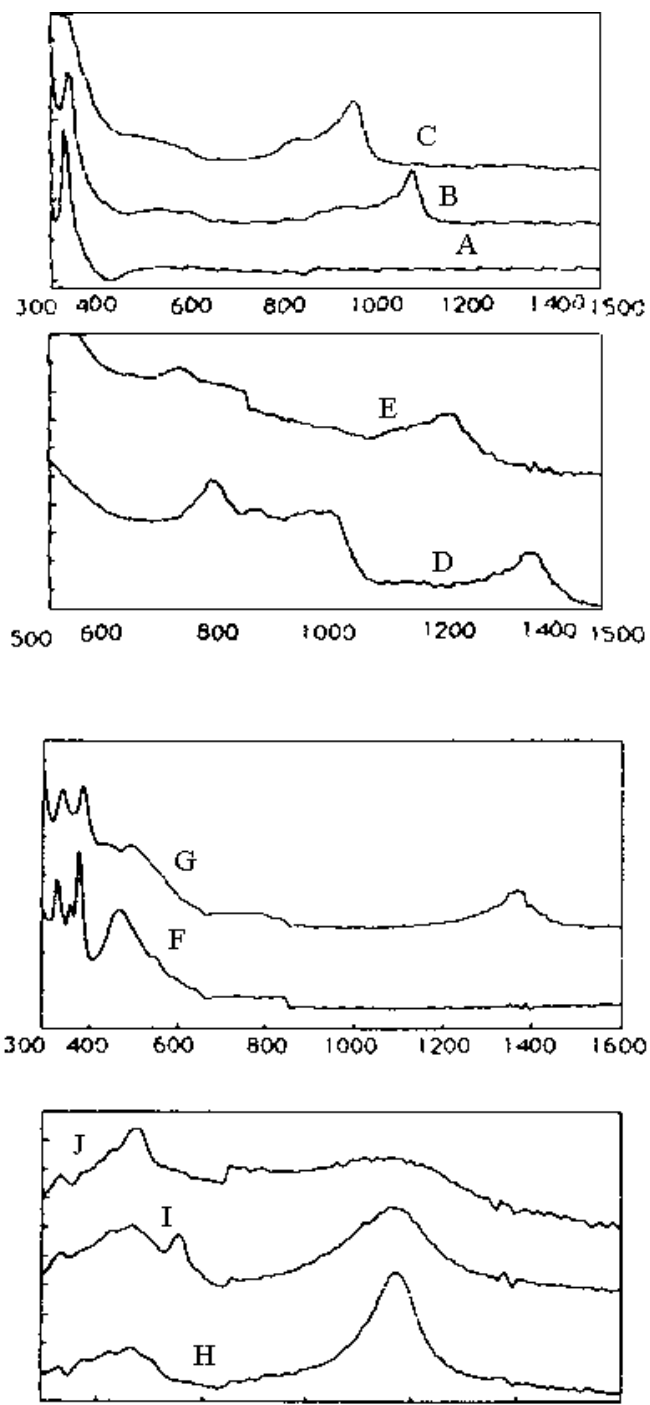
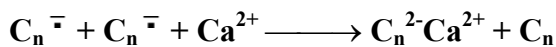


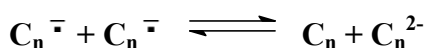
Рис. 3. Спектры поглощения в видимой и ближней ИК области для C_{60} (A), C_{60}^{-} (B), C_{60}^{2-} (C), C_{60}^{3-} (D), C_{60}^{4-} (E) и для C_{70} (F), C_{70}^{-} (G), C_{70}^{2-} (H), C_{70}^{3-} (I), C_{70}^{4-} (J) (бензонитрил, 0.1 М Bu_4NBF_4 .)

В присутствии ионов металлов, таких как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} [69], между двумя моноанионами фуллерена происходит катализируемый ионом металла перенос электрона, например:



$n = 60, 70$.

Равновесие



в отсутствии ионов металла сдвинуто влево, однако, при добавлении соли металла образуется комплекс $\text{C}_n^{2-}\text{M}^{2+}$, благодаря чему и достигается смещение равновесия. При этом никакого взаимодействия между C_n^- и ионами металла не наблюдалось, что подтверждалось ЦВА раствора фуллерена C_{60} в бензонитриле в присутствии и отсутствии иона металла. (рис. 4)

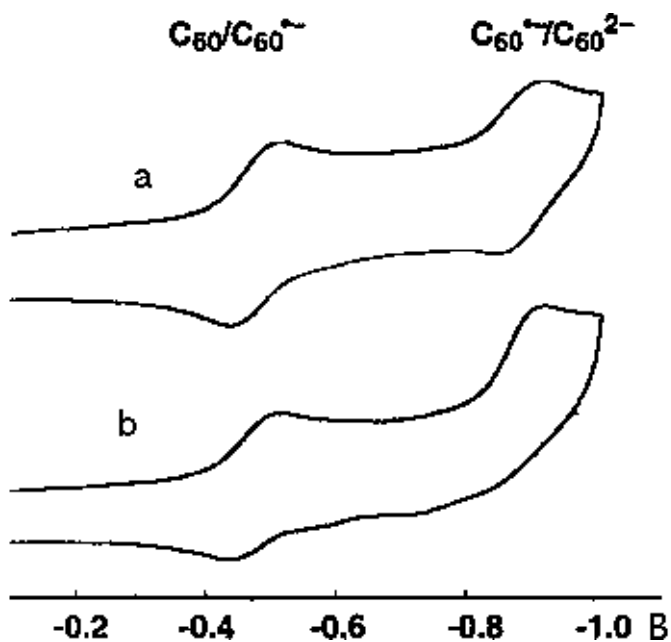


Рис. 4 ЦВА C_{60} ($1 \cdot 10^{-4}$ М) в отсутствии (а) и в присутствии (b) $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($1 \cdot 10^{-4}$ М) Pt, бензонитрил, 0.1 М Bu_4NBF_4 , 298 К, 100 мВ/с, Ag/AgCl/KCl [69].

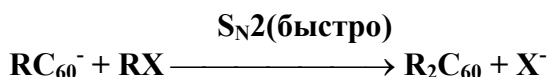
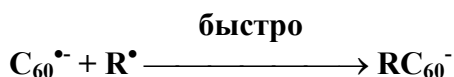
Как видно из рисунка, величина пика $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}^-$ остается без изменений при добавлении иона металла, тогда как ток второй волны восстановления, растет и исчезает анодный пик реокисления C_{60}^{2-} , что говорит о взаимодействии между Ca^{2+} и C_{60}^{2-} .

2.1.4 Реакции электрохимического алкилирования фуллеренов.

Одними из наиболее изученных электрохимических реакций с участием анионов фуллеренов являются реакции алкилирования C_{60} алкилгалогенидами. Работы в этом направлении проводятся Кадишем с сотрудниками [70-74].

Реакция анионов фуллеренов с алкилгалогенидами может осуществляться двумя путями. Один путь это нуклеофильное замещение по механизму S_N2 , где C_{60}^{2-} выступает в роли нуклеофила, а RX - как электрофил. В другом случае сначала происходит электронный перенос с C_{60}^{2-} на RX с последующей быстрой реакцией радикальных частиц и образованием $RC_{60}^{\cdot-}$.

В работе [75], с помощью спектральных методов, по изменению полос поглощения дианиона $[60]^{2-}$ фуллерена в области 600-1100 нм была измерена кинетика реакции C_{60}^{2-} с алкилгалогенидами. Оказалось, что существует линейная корреляция между логарифмом константы скорости реакции алкилгалогенидов с C_{60}^{2-} и логарифмом константы скорости электронного переноса на те же галогениды от анион-радикала тетраметилсемихинона, имеющего тот же потенциал окисления, что и C_{60}^{2-} . Это позволило авторам [70;76] сделать вывод, что первая стадия реакции между анионом C_{60}^{2-} и алкилгалогенидами происходит как электронный перенос, а образовавшийся моноанион $RC_{60}^{\cdot-}$ далее вступает в S_N2 реакцию, которая приводит к образованию диалкилфуллерена:



Аналогичное сравнение было проведено для моноаниона $C_{60}^{\cdot-}$ и радикала семихинона в реакциях с аллилгалогенидами и $Mn(DPP)Cl$, (DPP = додекафенилпорфирин) [76;77] что позволяет сделать вывод о протекании реакции электронного переноса и в случае моноаниона фуллерена, но, как и

ожидалось, с гораздо меньшей скоростью, чем в случае C_{60}^{2-} .

Причина, по которой C_{60}^{2-} , как правило, не реагирует как нуклеофил, может быть связана с большой степенью делокализации отрицательного заряда по поверхности C_{60} . Распределение заряда в C_{60}^{2-} , а также в RC_{60}^- было рассчитано с помощью метода PM3 [78]. Оказалось, что наиболее отрицательно заряженный атом углерода в анионе C_{60}^{2-} имеет очень малый эффективный заряд (-0.06), тогда как в RC_{60}^- максимальный заряд в незначительной степени зависит от заместителя R и составляет приблизительно -0.34 (на атоме C(2), см. рис. 5). Следовательно, реакционная способность RC_{60}^- как нуклеофила должна быть значительно выше, чем у C_{60}^{2-} . Таким образом, реакция электронного переноса, как самая медленная стадия, должна определять скорость всей реакции.

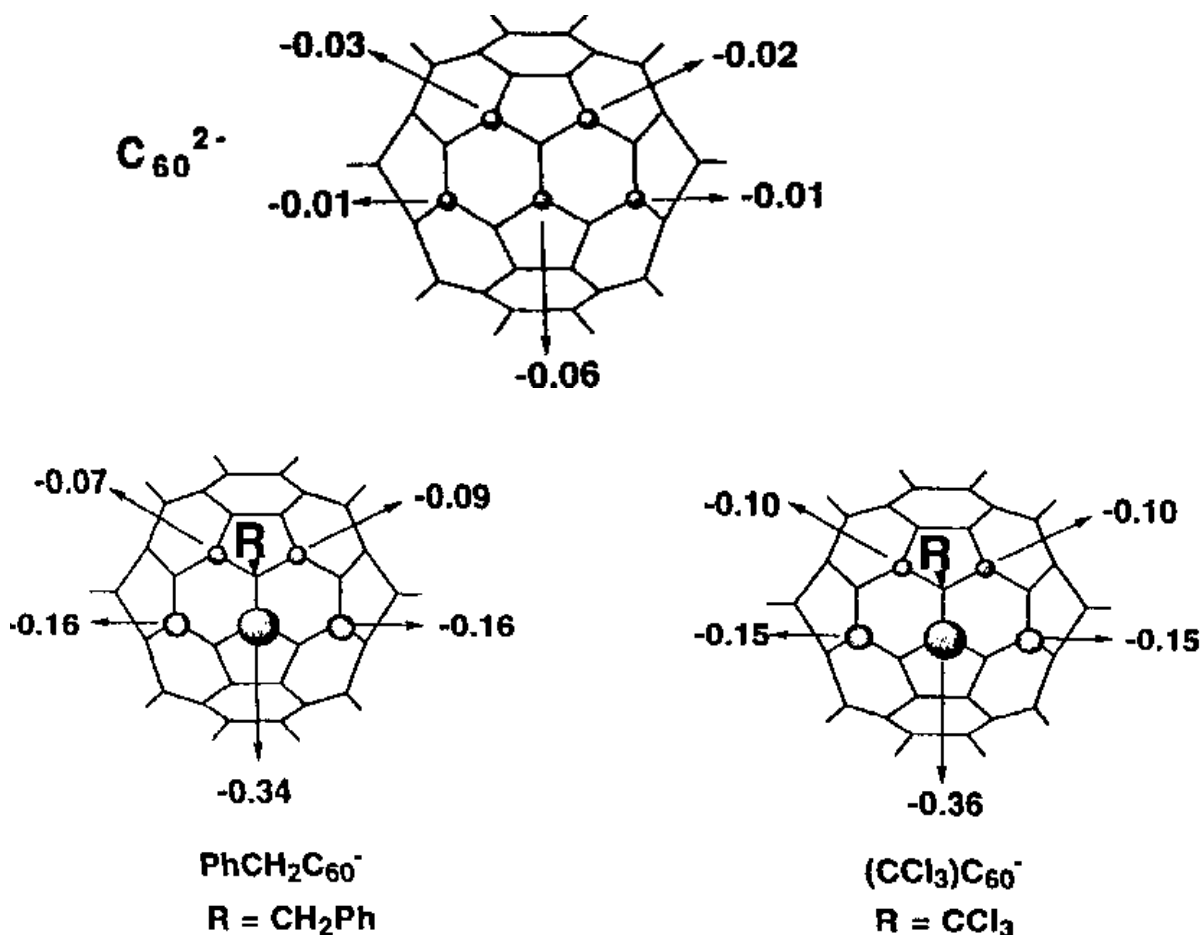


Рис. 5. Распределение зарядов в замещенных и незамещенных анионах фуллеренов [70].

Благодаря тому, что при введении в фуллереновое ядро первой и второй алкильных групп константы скоростей реакций отличаются на несколько порядков (табл. 3), оказалось возможным последовательно ввести в C_{60} два различных алкильных заместителя [72].

Табл. 3. Сравнение констант скоростей реакций с алкилгалогенидами (RX) для C_{60}^{2-} ($k_{\text{набл}}(C_{60}^{2-})$) для $t\text{-Bu}C_{60}^-$ ($k_{\text{набл}}(t\text{-Bu}C_{60}^-)$), а также для S_N2 реакции мезо-тетрафенилпорфиринакобальт(I) аниона CoTPP^- ($k_{\text{набл}}(\text{CoTPP}^-)$) с RX и $k_{\text{ЭП}}$ для электронного переноса с $\text{TMCX}^{\bullet-}$ (TMCX - тетраметилсемихинон) на RX (бензонитрил, 298 К.)

RX	$k_{\text{набл}} \text{ а)}$ (C_{60}^{2-}) $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$K_{\text{ЭП, а)}$ $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$ $(\text{TMCX}^{\bullet-})$	$k_{\text{ЭП а,б)}$ $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_{\text{набл}}$ $(t\text{-Bu}C_{60}^-)$ $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$	$k_{\text{набл}}$ (CoTPP^-) $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$
CCl_4	$1.3 \cdot 10^2$	$5.8 \cdot 10^2$	$6.8 \cdot 10^2$	—————	—————
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{Br})_2$	$1.3 \cdot 10$	5.6	—————	—————	—————
PhCH_2Br	$8.0 \cdot 10^{-1}$	1.8	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$8.1 \cdot 10^4$
$t\text{-BuI}$	$4.7 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-1}$	—————	—————	—————
MeI	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-2}$	—————	$8.5 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^4$
$i\text{-BuI}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$8.3 \cdot 10^{-2}$	$7.1 \cdot 10^{-1}$	—————	$3.6 \cdot 10$
$n\text{-PrI}$	—————	—————	—————	$4.2 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^3$
$i\text{-PrI}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$5.5 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	—————	—————
EtI	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$6.1 \cdot 10^2$
$n\text{-BuI}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^3$
PhCH_2Cl	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	—————	—————

а) взято из [70].

в) Рассчитанное значение константы электронного переноса с C_{60}^{2-} на различные алкилгалогениды, оцененное на основании уравнения Маркуса [79;80].

Замечено, [71] что если электрохимический синтез диалкилфуллеренов проводить при контролируемом потенциале -1.1 В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения), то образуются два изомера диалкилфуллерена, а также небольшое количество тетраалкилфуллерена.

Если проводить электролиз раствора C_{60} в бензонитриле при постоянном

потенциале -0.8 В (потенциал, при котором происходит генерирование смеси анионов $C_{60}^{\bullet-}$ и C_{60}^{2-}), содержащем растворенный избыток метилиодида, то образуется только один изомер диалкилфуллерена [71].

Суммарный выход продуктов реакции, определенный хроматографическим методом, составил $\sim 40\%$.

Аналогично можно получить бензильные, бутильные [71] и другие производные C_{60} . Тетраалкильные производные могут быть получены, если проводить электролиз при контролируемом потенциале -1.2 В. При этом образуется как 1,4; 1,4, так и 1,4; 1,2-изомер [81].

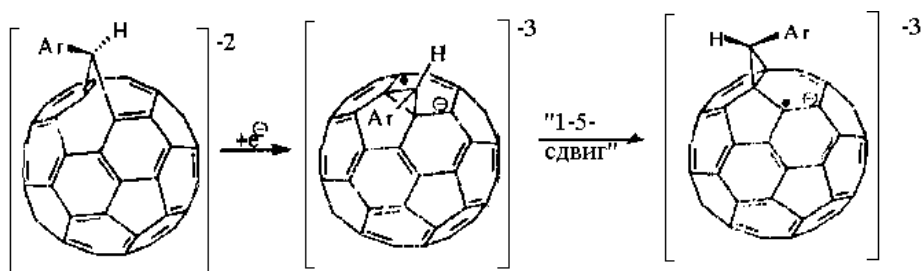
Для диалкильных производных фуллерена существует двадцать три изомера. Полуэмпирические расчеты, основанные на модели Шрефтера-Сухеера (ШСХ) предсказывают [70], что 1,2 и 1,4 изомеры обладают наименьшей теплотой образования, и что теплота образования 1,4 изомера больше, чем для 1,2 изомера. Вычисления для $((CH_3)C_{60})^-$, вероятного интермедиата реакции, так же подтверждают, что 1,2 изомер должен быть предпочтительнее 1,4 изомера, так как электронная плотность должна быть больше на атоме C_2 (25%), чем на атоме C_4 (9%) [70] (см. рис. 5).

Если в качестве исходного соединения взять не C_{60} , а R_2C_{60} , то аналогичным способом, то есть проводя 2-х электронное восстановление R_2C_{60} до дианиона и вводя его в реакцию с алкилгалогенидами, можно получать тетраалкильные производные C_{60} [73]. Например, таким способом было получено соединение $C_{60}(C_6H_4CH_2)_4$ и проведено [74] исследование механизма реакции. Оказалось, что $C_{60}(C_6H_4CH_2)_2^{2-}$, также как и C_{60}^{2-} , реагирует с алкилгалогенидами сначала через электронный перенос, давая $C_{60}(C_6H_4CH_2)_3^-$, с последующей реакцией между $C_{60}(C_6H_4CH_2)_3^-$ по S_N2 механизму, причем при этом образуется несколько изомеров.

Электрохимическим путем был синтезирован также моноциклический аддукт, содержащий трехчленный цикл, посредством взаимодействия электрохимически генерированного дианиона фуллерена с $BrCH(CN)_2$ [82]. Предложенный авторами электрохимический метод синтеза, имеет большое преимущество перед химическим методом синтеза таких производных. Все первоначальные попытки синтеза этого соединения с использованием дицианокрбена приводили к сложной смеси изомеров, разделение которой

являлось крайне сложной задачей.

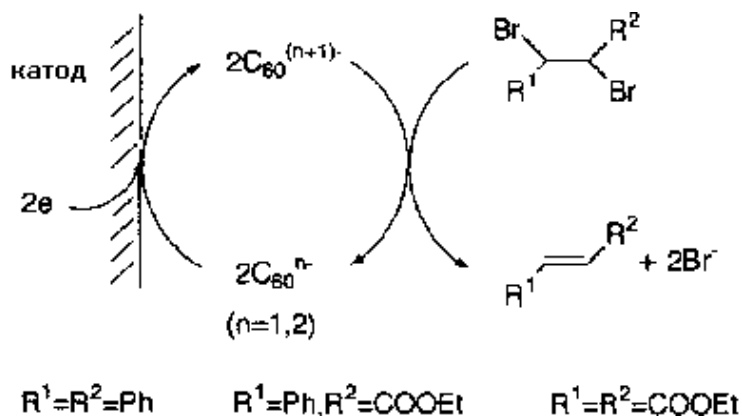
Из других электрохимически активируемых реакций фуллеренов следует выделить внутримолекулярную электрохимически активированная изомеризацию, например *n*-(метоксикарбонил)-фенил фуллероида в метанофуллереновый изомер [83]. Было показано, что изомеризация происходит только при потенциале, соответствующему образованию трианиона фуллероида.



2.1.5 Электрохимически активируемые реакции с участием анионов [60]- и [70]- фуллеренов в качестве медиаторов.

Исследование процесса переноса электрона между анионами фуллеренов и органическими субстратами [69;84-87] является одним из перспективных направлений в электрохимии фуллеренов. Согласно теории Маркуса [88;89] фуллерен благодаря сферической форме и высокой степени обратимости электрохимического восстановления должен быть идеальным объектом для реакций с переносом электрона. При электронных переходах изменения в структуре фуллерена, а также в его сольватной оболочке минимальны, однако, в литературе до сих пор существует крайне ограниченное число публикаций, посвященных таким исследованиям.

Схема работы анионов фуллерена в качестве медиаторов может быть представлена на примере процесса восстановления вицинальных дигалогенидов, описанного в работе [87] и выглядит следующим образом:



Можно видеть (рис. 6) [87] каталитический рост тока на второй волне восстановления [60] фуллерена, а также исчезновение обратимости для этого пика, что свидетельствует о наличии стадии гомогенного переноса электрона с C_{60}^{2-} на *мезо*-диэтил-2,3-дибромсукцинат.

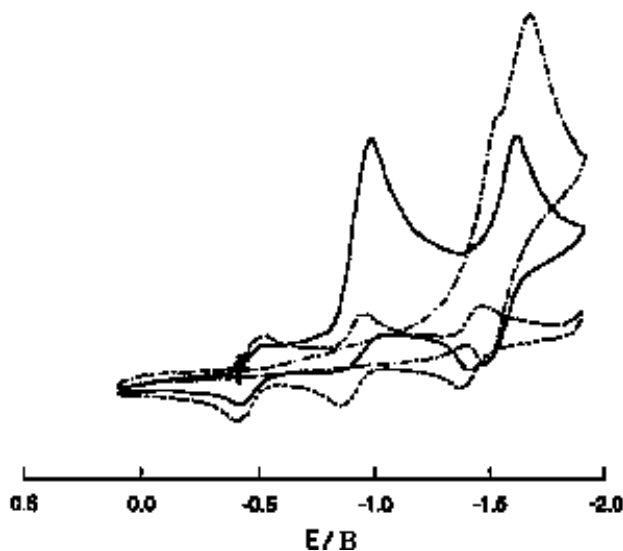
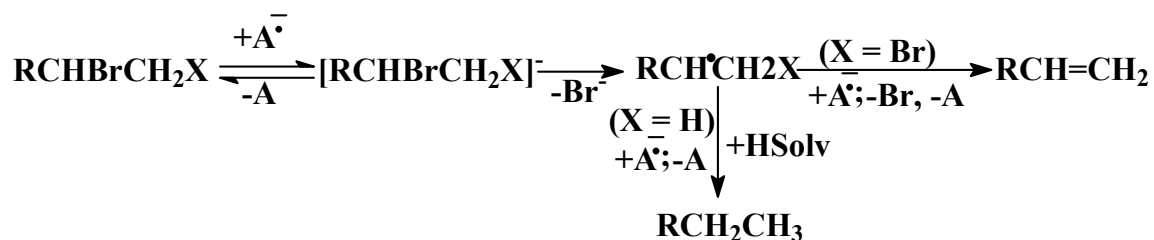


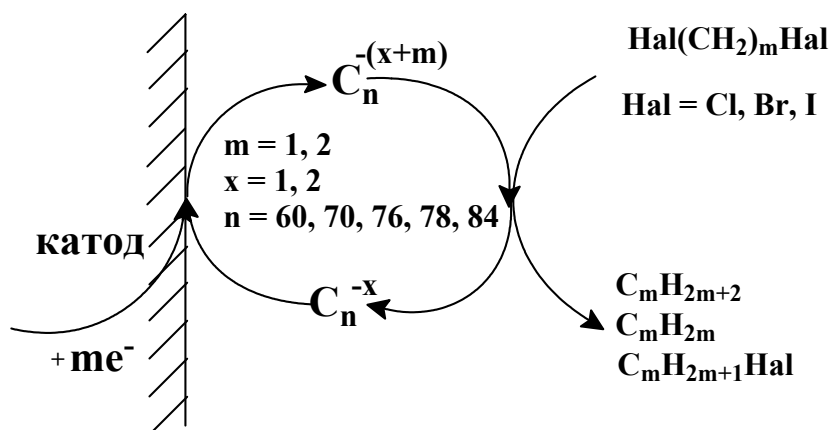
Рис. 6. ЦВА C_{60} ($5 \cdot 10^{-4}$ М) (----), *мезо*-диэтил-2,3-дибромсукцинат ($1 \cdot 10^{-3}$ М) (-.-.-) и смеси C_{60} ($5 \cdot 10^{-4}$ М) и *мезо*-диэтил-2,3-дибромсукцината ($1 \cdot 10^{-3}$ М) (—) [87].

Одной из первых работ по использованию анионов фуллеренов в качестве эффективных переносчиков электрона была работа [90], в которой изучалось селективное каталитическое дебромирование моно- и 1,2-дигалогеналканов под действием моно-, ди- и трианиона C_{60} . Авторы предлагают следующую схему протекания каталитического процесса, где А – медиатор, то есть тот анион фуллерена, который участвует в каталитическом цикле:



Электрокаталитическое восстановление α,ω -дийодолканов ($\text{I}(\text{CH}_2)_n\text{I}$, $n = 1-8$) [84-86] с помощью анионов C_{60} может приводить к различным продуктам в зависимости от числа метиленовых звеньев и потенциала восстановления исходного субстрата (см. схему 1).

Схема 1.



Как видно из схемы 1, анионы фуллерена могут служить переносчиками не только одного, но и сразу двух электронов [91].

Изучено так же восстановление перфторалкилгалогенидов [87]. Из рис. 7. видно, что в качестве восстановителя могут выступать анионы как C_{60}^{2-} так и C_{60}^{3-} .

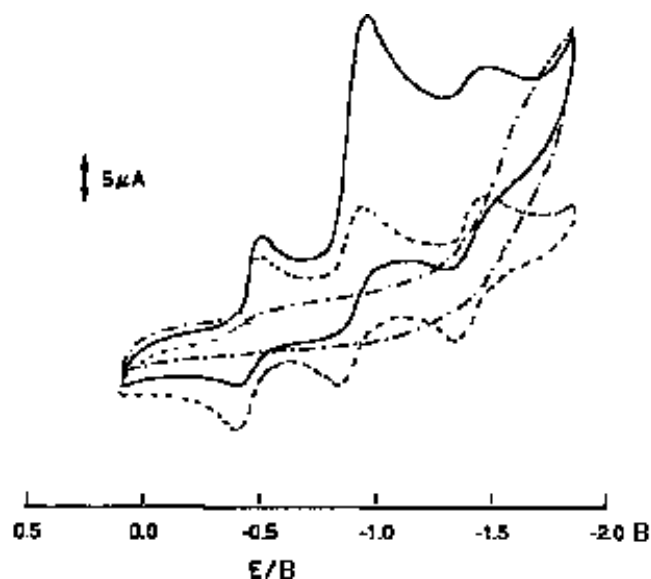


Рис. 7. ЦВА C_{60} ($5 \cdot 10^{-4}$ М) (----), $n\text{-}C_6F_{13}I$ $1 \cdot 10^{-3}$ (— · —) и смеси C_{60} ($5 \cdot 10^{-4}$ М) и $n\text{-}C_6F_{13}I$ $1 \cdot 10^{-3}$ (—) [87], $Ag/AgCl/KCl$, 100 мВ/с, Pt, 0.1 Bu_4NClO_4 .

В работе [85] было проведено исследование каталитической активности для C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} и C_{84} . Авторы наблюдали каталитический рост тока для всех исследованных фуллеренов при добавлении соответствующих субстратов, однако с увеличением числа атомов углерода, составляющих фуллереновое ядро, константа скорости электронного переноса с аниона Sn^{m-} уменьшается. Это было объяснено тем [85], что при переходе от низших фуллеренов к высшим происходит уменьшение потенциала восстановления по абсолютной величине, следовательно “электрохимическая щель” между анионом и субстратом увеличивается, то есть эффективность электронного переноса снижается [85]. Например, разница в потенциалах восстановления $C_{84}^{n/n-}$ и $C_{60}^{n/n-}$ превышает 0.4 В для $n = 1$ или 2.

Следует также отметить, что алкилирование фуллеренов, состоящих более чем из 60 атомов углерода, протекает труднее, чем C_{60} [85].

2.1.6 Методы синтеза экзоэдральных комплексов фуллеренов с переходными металлами.

Возможны следующие способы получения производных фуллеренов, содержащих металл [92;93]:

- 1) присоединение комплексов переходных металлов в низких степенях окисления по кратной С-С связи фуллерена, находящейся при

сочленении двух шестичленных колец, с образованием η^2 -координированного комплекса.

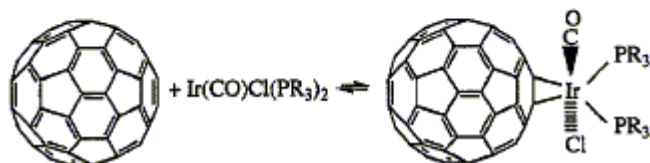
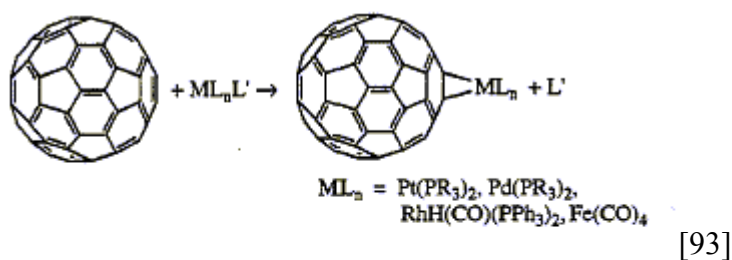
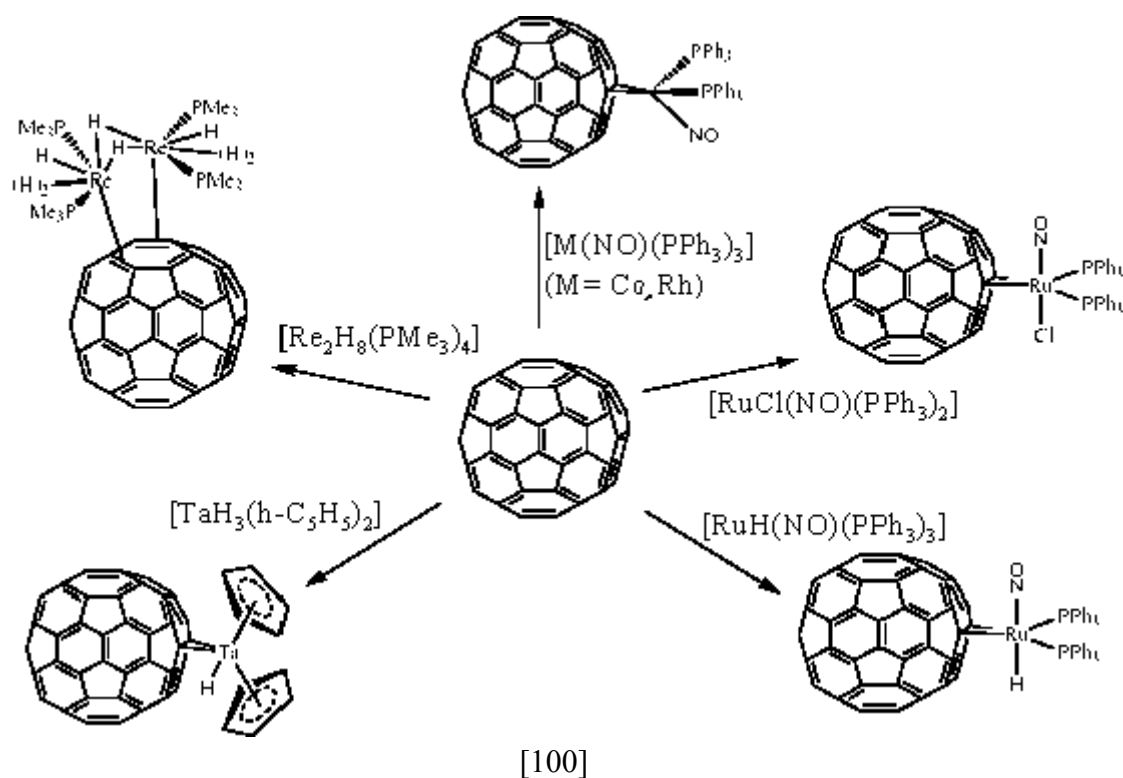
- 2) Реакции циклоприсоединения, приводящие к синтезу комплексов, в которых металлосодержащий фрагмент связан с фуллереновым ядром с помощью какого либо органического мостика (метанового, пирролидинового и т. д.).
- 3) Получение замещенных фуллеренов, содержащих группы, которые могут служить лигандами для последующей координации с металлосодержащим фрагментом.
- 4) Восстановление фуллерена, с последующим образованием соли фуллерида металла.
- 5) Сокристаллизация фуллерена и металлокомплекса, причем в этом случае может наблюдаться перенос заряда между исходными компонентами.

Ниже будут приведены примеры использования каждого из вышеуказанных подходов.

В связи с тем, что в нашей работе изучались η^2 -координированные комплексы фуллеренов, основное внимание в настоящем обзоре будет уделено методам синтеза именно таких соединений.

При получении η^2 - комплексов предшественниками ML_2 группы (где $M = Pt, Pd, Ni$; L -триалкил или трифенилфосфиновый лиганд) могут быть комплексы типа ML_4 [94], соединения содержащие связь $M-Hg$, например, $PhCH_2CH_2MNgBr$ ($M = Pt, Pd$) [95-97], а также алкеновые комплексы, например, $(PPh_3)_2Pt(CH_2=CH_2)$ в присутствии восстанавливающих агентов, например $NaBH_4$ [98]. Возможна также модификация лигандного окружения металла в самом фуллереновом комплексе, например замена трифенилфосфинового лиганда на оптически активный фосфин [98;99].

Ниже приведены примеры реакций получения η^2 - комплексов переходных металлов:



К настоящему времени синтезированы следующие экзоэдральные комплексы фуллерена C_{60} :

с переходными металлами первого ряда:

$\text{C}_{60}\text{Fe}(\text{CO})_4$ [101], $\text{C}_{60}[\text{Ni}(\text{PEt})_3]_n$ [94;102], $[\eta^2\text{-}\{2\text{-H-1-(ME}_3\text{SiC}\equiv\text{C)-C}_{60}\}\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ [103], $[\eta^2\text{-}\{2\text{-H-1-(ME}_3\text{SiC}\equiv\text{C)-C}_{60}\}\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ [103], $\text{C}_{60}\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dppe})$ [104], $\text{C}_{60}\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{L}$ ($\text{L}=\text{PPh}_3$, $4\text{-MeC}_5\text{H}_4\text{N}$) [104], $[\text{C}_{60}\text{Mn}(\text{CO})_4]^- \text{Na}^+$ [105], $[\text{M}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_{60})]$ ($\text{M} = \text{Co, Rh}$) [100],

переходными металлами второго ряда:

$C_{60}Mo(C_5H_4R)_2$ ($R=H$, $n-Bu$), [101] $C_{60}[Mo(CO)_3(DDH)]_2$ (DDH = диацетилгидразон) [106], $C_{60}[Mo(CO)_2(PPh_3)_2(DDH)]_2$ [106], $C_{60}Mo(CO)_2(phen)(dbm)$ ($phen$ -1,10-фенантролин, dbm -дибутилмалеат) [107], $[C_{60}Mo(CO)_2(phen)(dbm)]_n$ ($n=1-3$) [108], $C_{60}Mo(CO)_3(dppe)$ [109], $C_{60}Ru(CO)_4$ [110], $C_{60}Ru(CO)(PPh_3)_2$ [111], $C_{60}[Ru_2(\mu-Cl)(\mu-L)(C_5Me_5)_2]$ ($L=Cl$, H) [112], $[RuX(NO)(PPh_3)_2(\eta^2-C_{60})]$ ($X = Cl$ или H) [100], $C_{60}Ru_3(CO)_{12}$ [90;113], $C_{60}Rh(acac)L_2$ ($L=py$, 4-Меру, 3,5-Меру) [114], $C_{60}RhH(CO)(PPh_3)_2$ [101, 114-116], $C_{60}RhCl(CO)(PPh_3)_2$ [117], $C_{60}RhH(tripphos)$ ($tripphos = CH_3C(CH_2PPh_2)_3$) [118], $C_{60}(NR)_n[Rh(CO)_2Cl]_2$ [119], $C_{60}[Pd(PR_3)]_n$, ($n=1-6$, $R=Et$, $n=1$, $R=Ph$) [94,95,102,].

переходными металлами третьего ряда:

$C_{60}TaH(C_5H_5)_2$ [101], $C_{60}[W(CO)_3(diphos)]_n$ ($n=1,2$; $diphos = 1,2$ -дифенилфосфиноэтан) [120], $C_{60}W(CO)_2(phen)(dbm)$ [107], $C_{60}W(CO)_3(dppe)$ [109], $W(CO)_3(dppb)(C_{60})$ ($dppb_bis$ -(1,2-дифенилфосфинобензол)), $C_{60}[Re(CO)_5]_2$ [121], $[Re_2H_8(PMe_3)_4(\eta^2: \eta^2-C_{60})]$ [100], $C_{60}Ir(CO)(\eta^5-C_9H_7)$ [122], $C_{60}[IrCl(CO)(PR_3)_2]_n$ ($n=1,2$; $R = Me$, Et ; $n=1$, $R=Ph$, $CH_2C_6H_4OCH_2Ph$) [123-126], $C_{60}IrH(CO)(PPh_3)_2$ [114], $C_{60}[Ir_2(\mu-Cl)_2(COD)_2]_2$ ($COD = 1,5$ -циклооктадиен) [127], $(\eta^2-C_{60}O)Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ [128], $(\eta^2-C_{60})Ir(CO)Cl(AsPh_3)_2$ [129], $C_{60}[Ir_2Cl_2(\eta^2-C_8H_{12})_2]_2$ [127], $C_{60}[Os_3(CO)_{10}L]$ ($L = CO$, PPh_3 , $NCMe$) [130], $[Os_5C(CO)_{12}(PPh_3)(\mu_3-\eta^2-\eta^2-\eta^2-C_{60})]$ [131], $C_{60}[Pt(PR_3)_2]_n$ ($n=1-6$, $R=Et$; $n=1$, $R=Ph$) [102,94;132;133], $[Ru(CO)_4(\eta^2-C_{60})]$ [100].

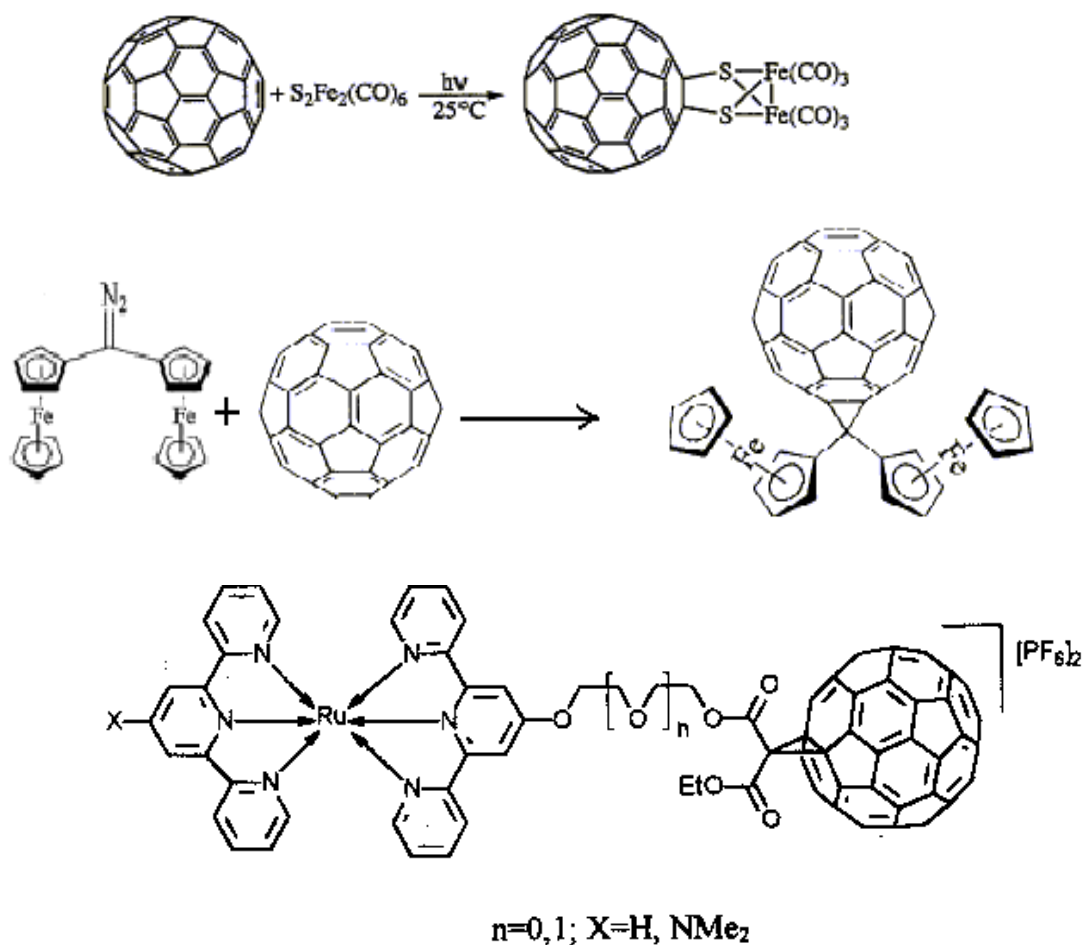
Число описанных к настоящему времени комплексов [70]- фуллерена значительно меньше:

$C_{70}Ir(CO)_2$ и $C_{70}Ir(Ph_3P)_2$ [29], $C_{70}Pt(PPh_3)_2$ [134], $C_{70}[Pt(PPh_3)_2]_n$ [135], $C_{70}Pd(PPh_3)_2$ [99], $C_{70}Pd(PPh_3)_2(CH_2Cl_2)$ [136], $C_{70}[Mo(CO)_2(phen)(dbm)]_n$ ($n=1-3$) ($phen$ = фенантролин, dbm - дибутилмалеат), [108], $C_{70}W(CO)_3(dppe)$ [109], $[Ru_3(CO)_9]_n(\mu_3-\eta^2-\eta^2-\eta^2-C_{70})$ [137], $(C_{70}O)Ir(CO)Cl(PPh_3)_2$ [138].

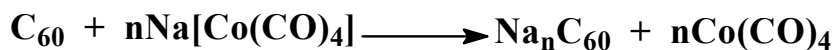
Обзоры по комплексам C_{60} и C_{70} , содержащим атомы переходных металлов, связанных с фуллереновым ядром, даны в [92;93;100;139;140].

Еще один тип металлоорганических производных фуллеренов, в которых атом металла связан не непосредственно с фуллереновым ядром, а через какой либо мостик, представляет интерес как пример систем с сильным внутримолекулярным разделением заряда, что часто приводит к появлению

нелинейных оптических свойств. Ниже приведены несколько примеров синтеза таких комплексов [93;102;140-142].



В литературе описано множество способов получения фуллеридов металлов (см. например, [46;143]), особый интерес вызывают сверхпроводящие свойства некоторых из них. Например, в работе [143] фуллерид натрия получают по следующей реакции:



Сокристаллизация фуллеренов в присутствии металлокомплексов может приводить к различным аддуктам. Например, кристаллизация C_{60} или C_{70} в присутствии ферроцена и октаэтилпорфирина кобальта дает стехиометрические аддукты $C_n\{(\eta^5-C_5H_5)_2Fe\}_2$ [136] и $C_{60}\{Co(OEP)\}_2$ [136] соответственно рис. 8:

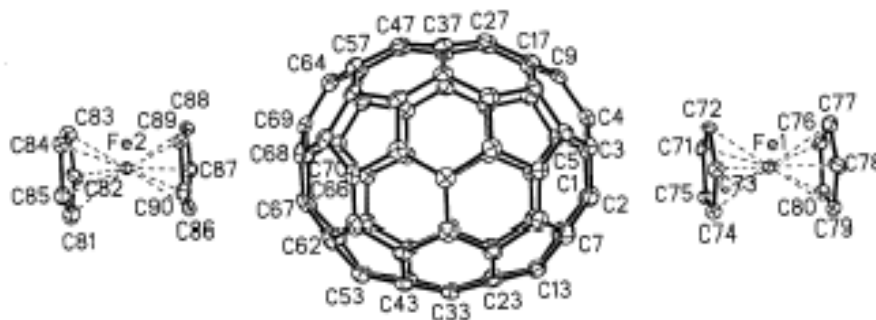
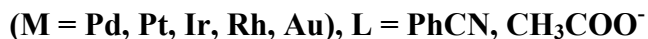
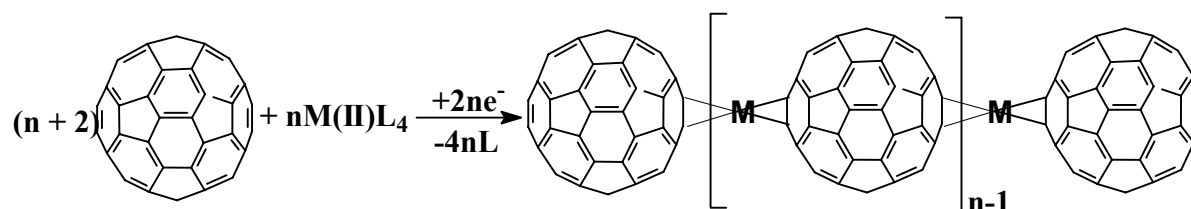


Рис. 8. Структура соединения $C_{70}\{(\eta^5-C_5H_5)_2Fe\}_2$.

Как видно из вышеизложенного, до появления наших работ в литературе не было известно электрохимических методов синтеза металлоорганических производных фуллеренов. Единственная работа [144] (кстати, появившаяся уже после наших первых публикаций) посвящена электрохимическому синтезу полимеров по схеме:



В этой работе восстанавливаемые металлокомплексы содержали лиганды, не образующие прочных комплексов с металлом, таким образом, при их восстановлении происходит замещение лабильных лигандов на два фуллереновых фрагмента. В этом состояло принципиальное отличие предложенной авторами методики от нашей работы. Мы брали металлокомплексы, содержащие трифенилфосфиновые лиганды, образующие прочные комплексы с металлами платиновой группы, получая соединения, содержащие только один фуллереновый фрагмент.

В то же время, методы электрохимического синтеза отличаются легкостью контроля за протеканием реакции, селективностью и простотой. Варьируя плотность тока или потенциал рабочего электрода, легко контролировать течение реакции, изменяя по желанию скорость процесса и (или) заставляя идти реакцию в том или ином направлении. Фуллерены, которые могут обратимо принимать вплоть до шести электронов, являются очень удобными объектами для электрохимически активируемых реакций.

Однако число описанных электрохимических методов синтеза производных фуллерена все еще весьма ограничено. Наиболее изученными являются реакциям электрохимического алкилирования (см. выше). Целью нашей работы было расширить круг электрохимически активируемых реакций фуллеренов, в частности для получения η^2 -комплексов Pt и Pd с различными фосфиновыми лигандами, в том числе электроактивными.

2.2 Общие подходы к синтезу хелатных и порфириновых комплексов Fe, Co, Ni и Ru, содержащих σ -связь М-алкил и М-арил.

Реакции, приводящие к образованию новой σ -связи углерод-металл, являются одними из наиболее важных и интересных, поскольку позволяют получать новые металлоорганические соединения с разнообразными свойствами. Многие из них являются аналогами природных витаминов и биологически активных веществ. В частности, в диметилглиоксиматных алкильных комплексах кобальта типа $\text{RCo}(\text{dmgH})_2\text{L}$, (где L- органический лиганд, R= алкил), ближайшее координационное окружение практически аналогично 5'-дезоксигуанозилкобаламину - коэнзиму B_{12} , выполняющему в организме важную регуляторную функцию (см. рис. 9) По аналогии с «кобаламином» молекулу $\text{Co}(\text{dmgH})_2$ назвали «кобалоксимом».

Порфирин Co (III) является электронным аналогом порфирина железа (II) в низкоспиновом состоянии, что используется при изучении редокс-свойств и механизма действия гемоглобина. Было показано, что кобальтовый гемоглобин и миоглобин, это соединения, сохраняющие биологические функции этих жизненно важных белков [145].

Железопорфирины представляют модели гема – ферропротопорфирина, входящего в состав гемоглобина крови большинства позвоночных животных и человека [146]. Исследование ряда модельных реакций [146], в сочетании с экспериментами *in vivo*, позволили получить доказательства того, что генерирование комплексов цитохрома P-450 происходит через промежуточное образование частиц с σ -связью Fe-C при метаболическом восстановлении полигалогенированных органических соединений [146].

Порфирины никеля являются аналогами так называемого “фактора 430” (F430), вещества, катализирующего последнюю стадию конверсии углекислого газа в метан в метанообразующих бактериях. Причем особый интерес представляют порфириновые комплексы никеля, содержащие σ -связь Ni-C, так как в каталитическом цикле образования метана происходит промежуточное образование σ -связи Ni-C [147].

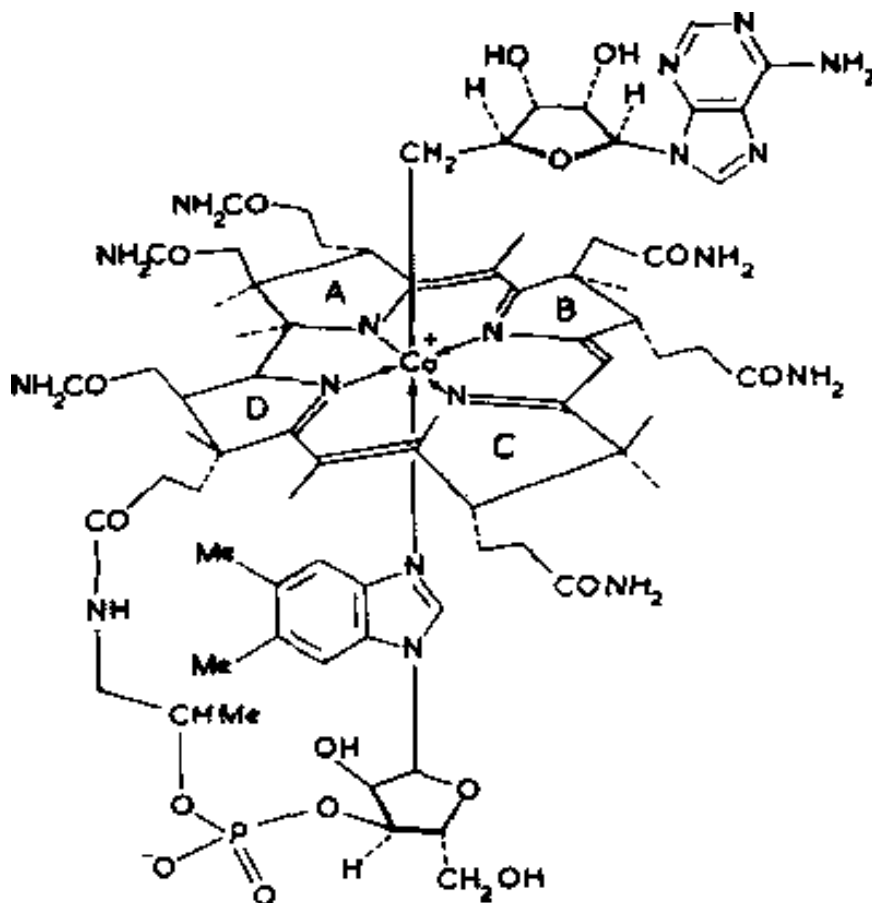


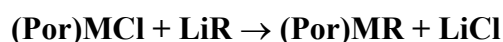
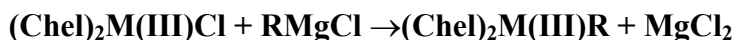
Рис 9. 5'-дезоксиденозилкобаламин – (коэнзим В₁₂).

Хелатные и макроциклические комплексы переходных металлов представляют интерес как катализаторы многих органических реакций, например, алкилирования, ацилирования, гомо- и кросс-сочетания и др. (см., например [148], и цитируемую там литературу). Часто в процессе катализа образуются промежуточные соединения, содержащие σ -связи металл-углерод, которые потом играют роль переносчика алкила, арила, алкенила, ацила и др. на органический субстрат.

Методы получения соединений, содержащих σ -связь металл – углерод, можно разбить на три группы, в соответствии с типом используемых реагентов: нуклеофильным, радикальным или электрофильным.

В литературе имеется много примеров синтеза моно- и диалкильных производных комплексов переходных металлов с использованием каждого из этих подходов (см., например [149;150]). Синтезы арильных металлоорганических соединений гораздо более редки.

К первой группе реакций получения соединений, содержащих σ -связь M-C(sp^3) или M-C(sp^2), можно отнести взаимодействие металлокомплексов, как правило содержащих металл в степени окисления +3, с нуклеофильными агентами - металлоорганическими соединениями - предшественниками карбанионов, такими как реактив Гриньяра, AlkLi или ArLi. Примеры получения соединений со связью Fe-C даны в работах [151-153], а соединений со связью (Co-C) в работах [154;155].



M = Fe, Co; R = алкил, арил;

Por = мезо-тетрафенилпорфирин (TPP), 1,2,3,4,5,6,7,8-октаэтилпорфирин (OEP)

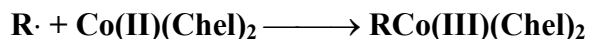
Для получения алкил- и арилрутенийпорфирина, как правило, используют устойчивый димер, который предварительно окисляют до дикатиона действием AgBF_4 [156]:



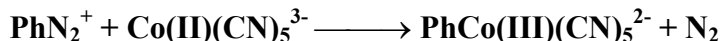
R = алкил, арил

Ко второй группе относятся радикальные реакции металлокомплексов.

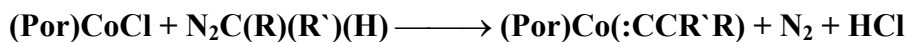
Парамагнитные комплексы Co(II) охотно реагируют с различными радикалами, в первую очередь с бензильными и алкильными [157]:



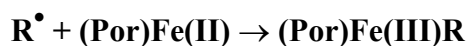
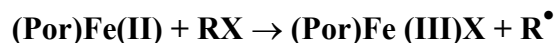
Насколько нам известно, в литературе имеется всего одна работа по радикальному арилированию комплексов кобальта, в которой в качестве предшественника фенильных радикалов использовался катион фенилдиазония [158]:



Известна реакция порфирина кобальта (III) с диазоалканом, приводящая к образованию различных карбеновых комплексов строения $(\text{Por})\text{Co}(:\text{CRR}')$, где R, R' = H, CH₃ или алкилкарбоксилатная группа [54;56;159-161]

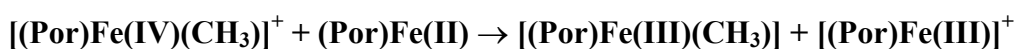
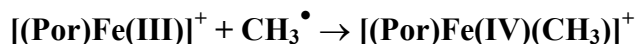


В случае порфирина железа (II) возможно окислительное присоединение алкилирующих агентов путем одноэлектронного переноса [162;163].

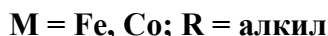
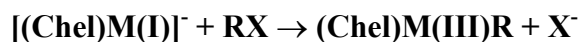


При этом половина железопорфирина расходуется на восстановление алкилгалогенида.

При проведении радиолиза раствора, содержащего метилхлорид и дейтеропорфирин железа, возможно протекание реакции по следующему механизму: [162;163]



К третьей группе относится взаимодействие металлокомплекса, электрохимически или химически восстановленного по металлу, и проявляющего нуклеофильные свойства, с алкилгалогенидами, тозилатами и т. п.:



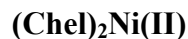
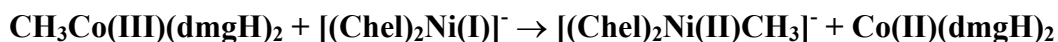
Примеры получения соединений со связью Fe-C) и (Co-C) приведены в работах, [13;164] и [152;165-167], соответственно.

Кинетические измерения показали, что наиболее вероятным механизмом подобных реакций является $\text{S}_{\text{N}}2$ [164].

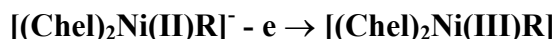
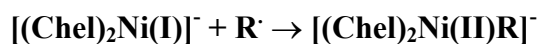
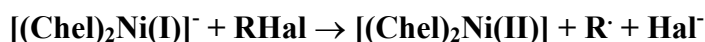
Анионные комплексы Co(I) это одни из самых сильных из известных нуклеофилов, поэтому в реакциях с алкилгалогенидами, тозилатами и т.п. [168;169] наблюдаются хорошие выходы. Большинство известных к настоящему времени алкильных производных хелатных комплексов кобальта было синтезировано именно таким путем [170].

Между анионными хелатными комплексами Co(I) и Ni(I) имеется принципиальное отличие, состоящее в том, что анионы Co(I) являются четноэлектронными с 16-электронной валентной оболочкой металла (без учета аксиальных лигандов, в роли которых могут выступать молекулы растворителя), тогда как анионы Ni(I) нечетноэлектронные с 17-электронной валентной оболочкой. Поэтому можно ожидать, что соединения Ni(I) будут предпочитать реагировать с алкилирующими агентами - предшественниками

радикалов. Таким реагентом является, например, метилкобалоксим, $\text{CH}_3\text{Co(III)(dmgH)}_2$ [171]:

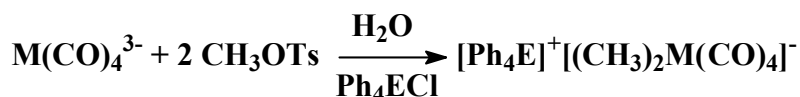


В реакциях с алкилгалогенидами увеличивается вероятность протекания реакции по SET-механизма (single electron transfer):



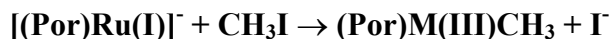
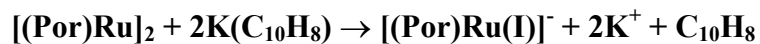
Если же рассматривать комплексы никеля, то самым сильным из известных нуклеофилов в настоящее время считается анионный комплекс Ni(I) с октаэтилизобактериохлорином [172], который реагирует с алкилгалогенидами в 350 раз быстрее, чем CpFe(CO)_2^- и в 10^4 раз быстрее, чем PhS^- . Следует отметить, что реакционная способность металлных анионов значительно выше, даже чем у таких сильных нуклеофилов, как йодид- и цианид-ионов. По этой причине металлокомплексные анионы было предложено называть «супернуклеофилами» [173]

Карбонилметаллатные анионы CpFe(CO)_2^- , CpNi(CO)^- , Re(CO)_5^- , CpW(CO)_3^- , Mn(CO)_5^- , CpCr(CO)^- , Co(CO)_4^- [174] и ряд других металлокомплексных анионов, содержащих Co [175], Fe [176], Cr [177 178], W [177 179 180], Mn и Re [177 181 182], Mo [177] также легко алкилируются по атому металла. В реакциях алкилирования могут участвовать не только моно-, но и ди-, и даже трианионы [182 183]. Например, трианионы тетракарбониллов Mn и Re дважды алкилируются с образованием моноанионов диалкильных производных этих металлов [182].

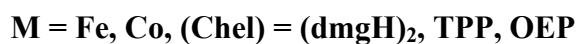
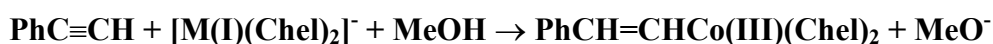


$M = Mn, Re; E = P, As.$

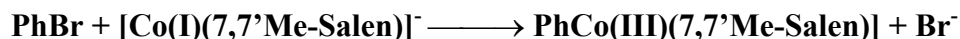
Опубликована работа [184] по алкилированию порфирина рутения. Раствор димера $[(Por)Ru]_2$ в тетрагидрофуране восстанавливали двойным избытком калиевой соли нафталина и вводили в реакцию с алкилгалогенидом



Описаны методы получения комплексов железа и кобальта, содержащих алкенильные группы, ковалентно связанные с атомом металла, присоединением анионных комплексов $Co(I)$ или $Fe(I)$ к ацетиленам [185,186, 187]:



Нуклеофильное ароматическое замещение в неактивированных арилгалогенидах, как известно, протекает с большим трудом, однако в работе [188] было показано, что комплекс $Co(I)$ с сильно донорным лигандом вытесняет Br^- из $PhBr$ (механизм этой реакции не изучался):



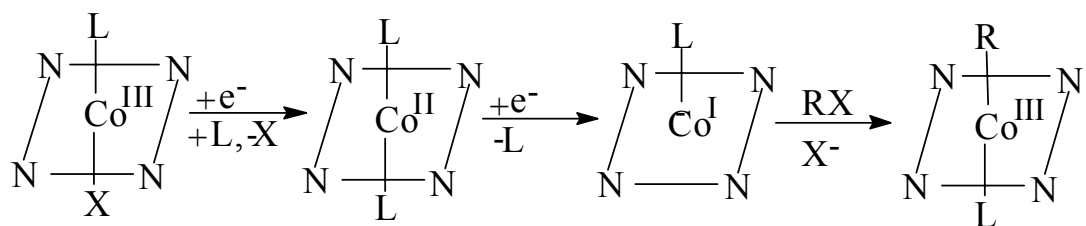
Как видно из вышеизложенного, металлокомплексы, содержащие σ -связь металл-углерод (sp^3), получаются, как правило, довольно легко, что нельзя сказать о металлизации ароматических и винильных систем, которое в большинстве случаев требует дополнительной внешней активации последних. Одним из наиболее простых и удобных способов активации таких реакций является активация с помощью электрохимического переноса электрона.

Ниже мы рассмотрим известные электрохимические методы получения как алкилированных, так и арилированных металлокомплексов.

2.2.1 Реакции электрохимического алкилирования металлокомплексов.

Наиболее широко используемым методом алкилирования металлокомплексов являются S_N2 реакции различных органических субстратов с металлсодержащими нуклеофилами. Последние часто удобно генерировать электрохимически, путем восстановительной активации получая комплексы, содержащие атом металла в низких степенях окисления. Эти комплексы, часто являющиеся анионами, способны быстро реагировать с алкилгалогенидами, с образованием алкилированных по атому металла комплексов.

Используя подобный электрохимический подход были синтезированы алкильные производные порфиринов Co [189], Fe [183], Rh [190], Ru, Ir, Ti, [191] Ni [173], а также комплексы с различными азотсодержащими макроциклическими лигандами, в том числе диметилглиоксиматными [192] и фталоцианиновыми [193]. В общем виде реакция алкилирования азотсодержащих комплексов на примере кобальта выглядит так:



L = основание X = Hal

Довольно подробно изучено электрохимическое алкилирование комплексов Co [194-198] и менее подробно комплексов Ni [171;192;199;200].

В работе [192] было проведено сравнительное исследование реакции алкилирования электрохимически генерированных нуклеофильных комплексов Co, Rh, Ir, Ni и Pd с различными азот и серусодержащими лигандами под действием бутилбромид. Полученные данные свидетельствуют о том, что алкилирование происходит только в случае диметилглиоксиматных комплексов Co, Rh и Ni, и не происходит в случае комплексов Ir и Pd. Также было показано, что способность анионов к алкилированию зависит не только от природы металла, но и от природы хелатирующего лиганда. Так, например, авторам не удалось проалкилировать салицилиминовые и индандионовые комплексы Co, и также пиридиниминотиокарбоксилатные комплексы Ni, в отличие от кобальтовых комплексов с тем же лигандом. Объяснения данным наблюдениям

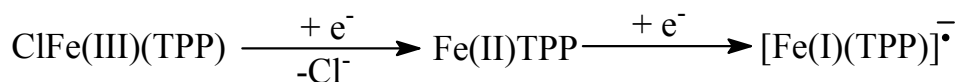
были даны с помощью расчета геометрии и энергий ВЗМО металлосодержащих анионов [192].

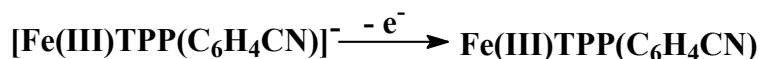
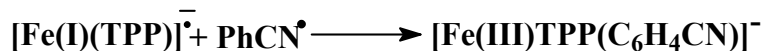
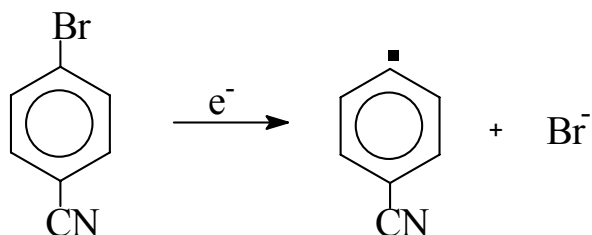
В литературе также описаны электрохимически активируемые реакции переноса метильной группы от диметилглиоксиматных комплексов метилкобальта на комплексы Au(I), [201], Ni(I) [171], а также на соли ртути [198] и германия [200].

2.2.2 Реакции электрохимического арилирования металлокомплексов.

Известно, что даже такие сильные нуклеофилы, как карбонилат-анионы переходных металлов [202;203], вступают в реакцию нуклеофильного замещения с неактивированными и слабоактивированными арил- и винилгалогенидами только при активации исходных субстратов с помощью металлокомплексного катализа [204-206] или фотохимически [207]. В обычных условиях карбонилат-анионы взаимодействуют лишь с сильноактивированными арил- (C_6F_6 , C_5F_5N и др) и винил ($CF_2=CF_2$, $CF_3CF=CF_2$ и др.) галогенидами [208], но даже и в этом случае не всегда удается получить продукт нуклеофильного замещения [209;210].

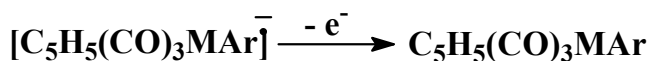
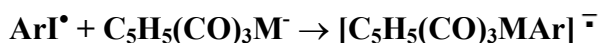
В то же время, весьма перспективным является метод электрохимической активации реакций нуклеофильного замещения в арилгалогенидах, который широко применяется для органических, не содержащих металл, нуклеофилов [211-217]. Число примеров осуществления электрохимически инициируемых реакций, приводящих к металлоорганическим соединениям, содержащим связь М-С (sp^2) весьма ограничено [7-14]. Например, по электрохимически активированному арилированию металлопорфиринов до сих пор в литературе имеется всего одна работа [13], в которой на примере йодбензола, 4-бромбензонитрила и 1.1-(4-хлор)-дифенил-2-бромэтилена показано, что σ -арилированные и σ -винилированные железопорфирины могут быть получены с помощью электрохимически активированной реакции указанных галогенидов с Fe (I) порфиринами. При этом реализуется электрохимическая активация обоих участников реакции, например:





Было показано [13], что реакцию можно проводить при менее катодных потенциалах, если дополнительно проводить облучение реакционной смеси светом, то есть при использовании фотоэлектрохимической активации.

Для карбонилат-анионов молибдена и вольфрама было показано [14], что электролиз йодбензола в присутствии $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^{-}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) позволяет получать соединения, содержащие σ -связь металл-арил.



Систематическое исследование электрохимически активируемых реакций большой серии арил- и винилгалогенидов с карбонилат-анионами Fe, Mo и W впервые было проведено в работах [7-12]. Предложен новый метод синтеза σ -арилированных и σ -винилированных производных η^5 -циклопентадиенилжелезодикарбонила [7;8;11;12] заключающийся в проведении препаративного электролиза арил- и винилгалогенидов в присутствии карбонилат-анионов железа. Однако арилирование карбонилат-анионов Mo и W провести в данных условиях не удалось. Авторами был впервые проведен систематический анализ границ применимости электрохимической активации для реакций нуклеофильного замещения в арил- и винилгалогенидах под действием $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^{-}$. Показано, что прямая электрохимическая активация данной реакции возможна только для тех арилгалогенидов, которые восстанавливаются легче, чем продукт реакции - производное циклопентадиенилжелезодикарбонила. (Это обусловлено тем, что

электрохимическое восстановление данного типа σ -металлорганических соединений протекает необратимо и сопровождается разрывом связи C-M), а для всех остальных соединений она приведет к тому, что продукт образуется и тут же распадается на электроде. Как видно из рис. 10, где показана зависимость потенциалов восстановления (E^{Red}) исходных арилиодидов ($p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{X}$) и продуктов их реакции с $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ - $(\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X})^+$ - от σ_p -констант Гамметта заместителей, ширина “зоны возможной электрохимической активации реакции” мала. Чтобы ее расширить, необходимо снизить потенциал начала реакции, т.е. потенциал, при котором генерируются активные частицы.

Для этого было предложено три подхода. Первый - быстрое сканирование потенциала в менее катодную сторону и обратно, чтобы хотя бы часть образовавшегося на электроде продукта успевала продиффундировать в раствор [8].

Второй [7]- замена материала рабочего электрода с Pt на Hg, позволяющая резко снизить потенциал начала реакции, т.к. при этом облегчается восстановление арил- и винилгалогенидов (пунктирная прямая на рис. 10). В этом случае прямая электрохимическая активация становится возможной для тех галогенидов для которых активация на платине была невозможна. Для исследованных [12] винилгалогенидов, за исключением β -йодстирола, простой замены материала электрода оказалось недостаточно, чтобы сделать возможной электрохимическую активацию нуклеофильного винильного замещения, т.к. даже на ртути σ -винильные производные η^5 -циклопентадиенилжелезодикарбонила восстанавливаются легче, чем исходные субстраты.

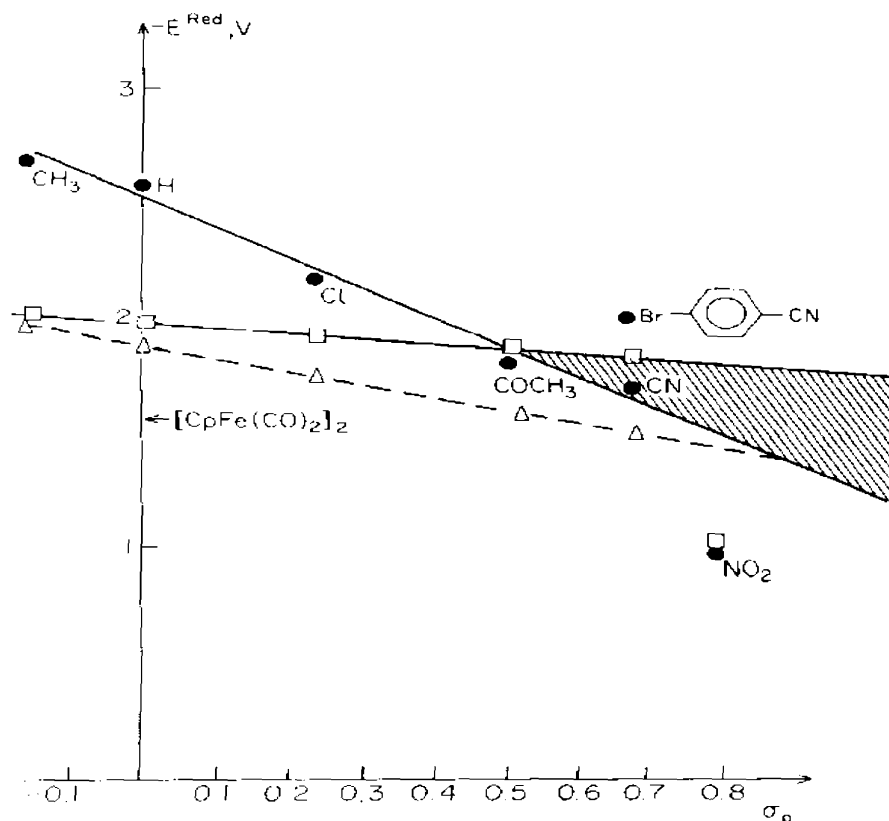
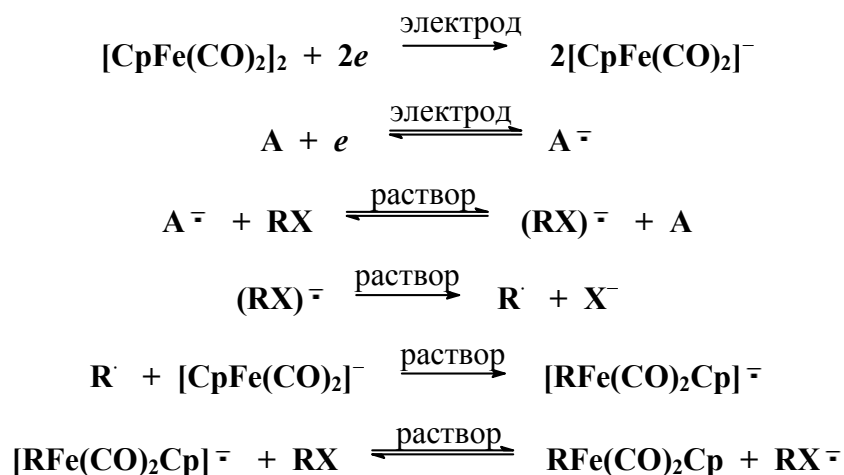
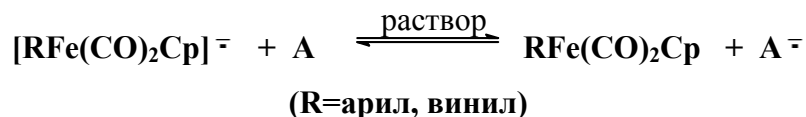


Рис. 10. Зависимость E^{Red} (Pt) исходных арилиодидов $p\text{-IC}_6\text{H}_4\text{X}$ (O) и продуктов $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X-p}$ ($\square$) от σ_p -констант Гамметта заместителей. Приведены также потенциалы восстановления исходных арилиодидов на Hg-электродe (Δ). Зона возможной электрохимической активации реакции заштрихована.

Третий подход [12] - это использование гомогенного редокс-катализа, когда снижение (по абсолютной величине) потенциала начала реакции достигается за счет введения в систему подходящей обратимой редокс-пары A/A^- -медиатора, которая осуществляет перенос электрона от электрода на арил- или винилгалогенид.





Гомогенный редокс-катализ позволяет включить в сферу реакции и такие субстраты, для которых замена материала электрода оказывается недостаточной для достижения положительного значения величины $\Delta E = E_{\text{RHal}}^{\text{Red}} - E_{\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{R}}^{\text{Red}}$. Кроме того, данный подход позволяет увеличить выход продуктов нуклеофильного замещения для субстратов, формально попадающих в зону возможной активации реакции при замене материала электрода, но значение ΔE для которых остается слишком мало.

Таким образом, в работе [12] впервые экспериментально показано, что применение гомогенного редокс-катализа позволяет осуществлять электрохимически активируемые реакции металлоорганических соединений в условиях, когда продукты оказываются редокс-неустойчивыми при прямой электрохимической активации. Такой подход позволил значительно расширить границы применимости электрохимической активации в первую очередь за счет σ -металлоорганических соединений.

Разработанный в работах [7-12] подход позволил осуществить препаративный синтез около двух десятков различных арильных и винильных производных $\text{CpFe}(\text{CO})_2$, содержащих σ -связь $\text{C}(\text{sp}^2)$ -металл. Из приведенных ниже сравнительных диаграмм видно (рис. 11, 12), что особенно сильное увеличение выхода достигается при использовании гомогенного редокс-катализа.

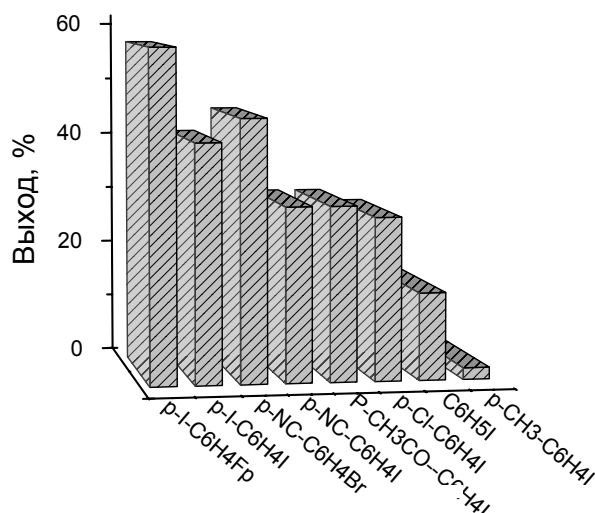


Рис. 11. Выходы продуктов препаративного электролиза различных арилиодидов в присутствии $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$, попадающих в зону прямой электрохимической активации на ртутном электроде (Hg-электрод, 0.25 М $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, CH_3CN , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 20°C).

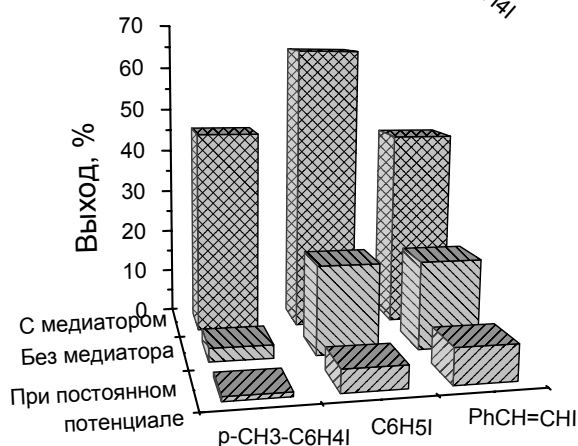
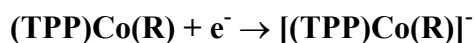


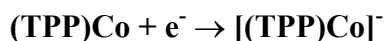
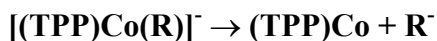
Рис. 12. Выходы продуктов прямого и непрямого препаративного электролиза различных арилиодидов и винилгалогенидов в присутствии $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ в зависимости от условий его проведения (Hg-электрод, 0.25 М $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, CH_3CN , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 20°C).

2.2.3 Электрохимически- активируемая миграция алкильных и арильных групп в порфириновых комплексах переходных металлов.

Электрохимические свойства металлопорфиринов со связью М-С мало изучены [49;55;57;165;166;195;218]. Электрохимическое восстановление комплексов кобальта часто приводит к расщеплению σ -связи углерод-металл [165;219-221]. Однако, при электрохимическом восстановлении арилпроизводного порфирина Со расщепления связи металл-углерод не наблюдается, и на циклической вольтамперограмме можно наблюдать его обратимое восстановление [154].

Восстановление порфиринов Со со связью Со-Alk протекает по следующей схеме:

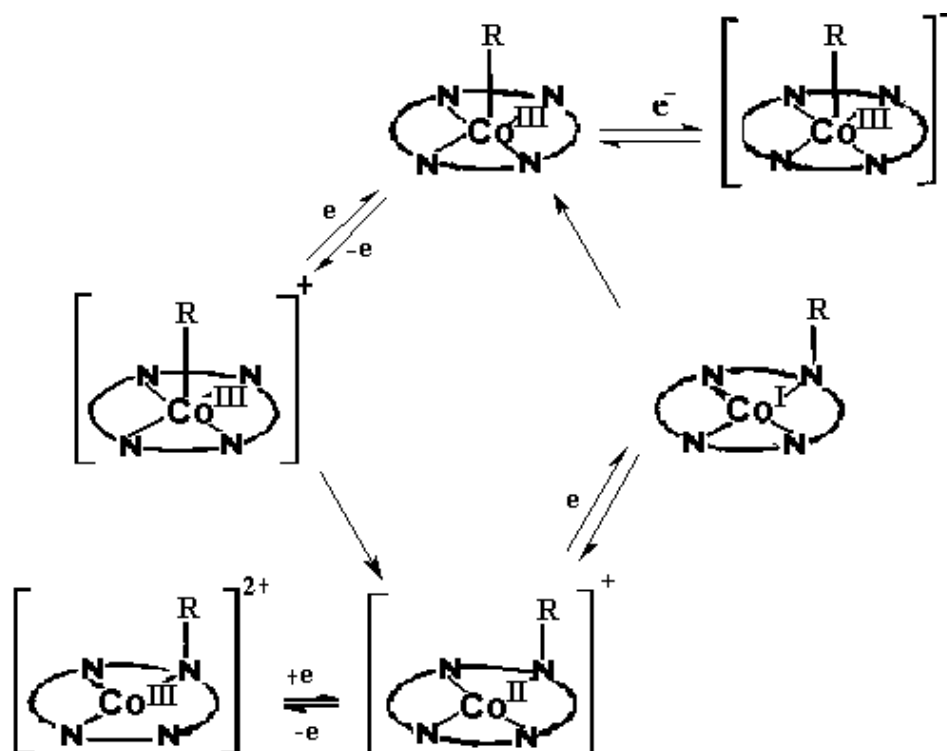




Потенциал восстановления арилированных или алкилированных порфиринов кобальта слабо зависит от природы алкильной группы или растворителя и находится в пределах $-1.30 \div -1.37$ В, отн. Ag/AgCl/KCl. [154;166]. Для диметилглиоксиматных и тиопикалинамидных комплексов потенциал восстановления находится в районе $-1.54 \div -1.64$ В, отн. Ag/AgCl/KCl [166;192].

Окисление металлопорфиринов было впервые изучено в работе [165] методом вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде в ДМСО. Потенциалы окисления комплексов, в отличие от потенциалов восстановления, довольно сильно зависят от растворителя. Так, например, величины, измеренные в ДМСО и CH_2Cl_2 , отличаются на 200 – 300 мВ [165]. Это, по-видимому, связано с сильной координацией катиона $[(\text{TPP})\text{Co}(\text{R})]^+$ с растворителем.

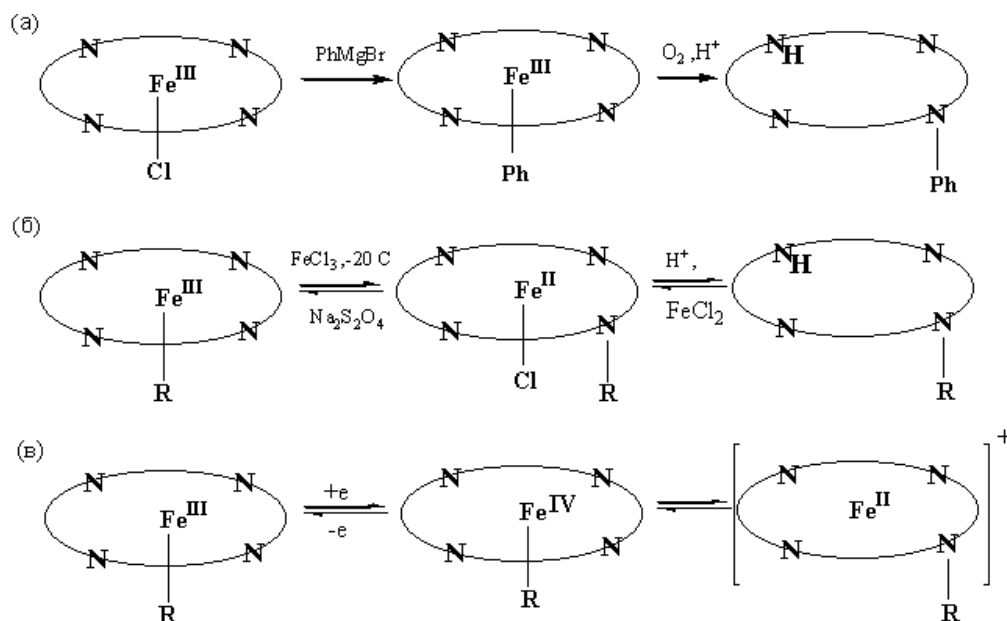
Изучение механизма электроокисления $(\text{TPP})\text{Co}(\text{R})$, $\text{R} = \text{Alk}, \text{Ar}$, показало, что при низкой температуре наблюдается обратимое образование как катионов $[(\text{TPP})\text{Co}(\text{R})]^+$ так и $[(\text{TPP})\text{Co}(\text{R})]^{2+}$ [166]. Однако при комнатной температуре монокатион $[(\text{TPP})\text{Co}(\text{R})]^+$ уже является нестабильным, и в нем наблюдается миграция радикала от металла на атом азота порфиринового кольца. Такая миграция инициируется как химическим, так и электрохимическим окислением порфирина Co, содержащего σ -связь Co-C. В результате происходит конверсия $(\text{TPP})\text{Co}(\text{III})(\text{R})$ в $[(\text{N-RTPP})\text{Co}(\text{II})]^+$. Этот процесс исследовался несколькими группами [35;155;166;222], возможные пути протекания реакции представлены на схеме:



Такая же миграция может также происходить при действии сильных кислот на металлопорфирины кобальта, содержащие σ -связь металл – углерод [222].

Для железа наблюдается аналогичная ситуация. Несколько независимых групп исследователей показали возможность химически инициированной обратимой миграции арильной и винильной группы от железа к азоту для ряда порфириновых комплексов [223-225]. Эти реакции представлены на схеме 2. При действии хлорида железа (III) на (TPP)Fe(R) происходит образование Fe(II)-N-фенилпорфириновых комплексов. Эта реакция обратима, обратная миграция происходит при восстановлении N-замещенных порфиринов дитионатом. Электрохимические и спектроскопические исследования показали возможность электрохимической инициации миграции и позволили предположить, что миграция протекает через образование интермедиата Fe(IV) [225].

Схема 2.



$R = \text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5.$

* * *

Как следует из сказанного выше, применение электрохимических методов для синтеза макроциклических и хелатных комплексов, содержащих σ -связь М-С, ограничивается главным образом синтезом алкильных производных. Реакция протекает как $\text{S}_{\text{N}}2$ процесс, причем нуклеофил – порфирин, содержащий металл в низкой степени окисления – генерируется электрохимически.

Число электрохимически активированных реакций арилирования, известных к настоящему времени, весьма ограничено [7-14]. Систематически исследовано [7-12] только арилирование и винилирование карбонилметаллатных анионов Fe, Mo и W. Имеется всего одна работа [13], в которой показана принципиальная возможность электрохимического арилирования порфиринов с использованием галогенбензолов в качестве арилирующих агентов. Электрохимическое арилирование макроциклических и хелатных комплексов других металлов ранее не исследовалось.

3. Обсуждение результатов.

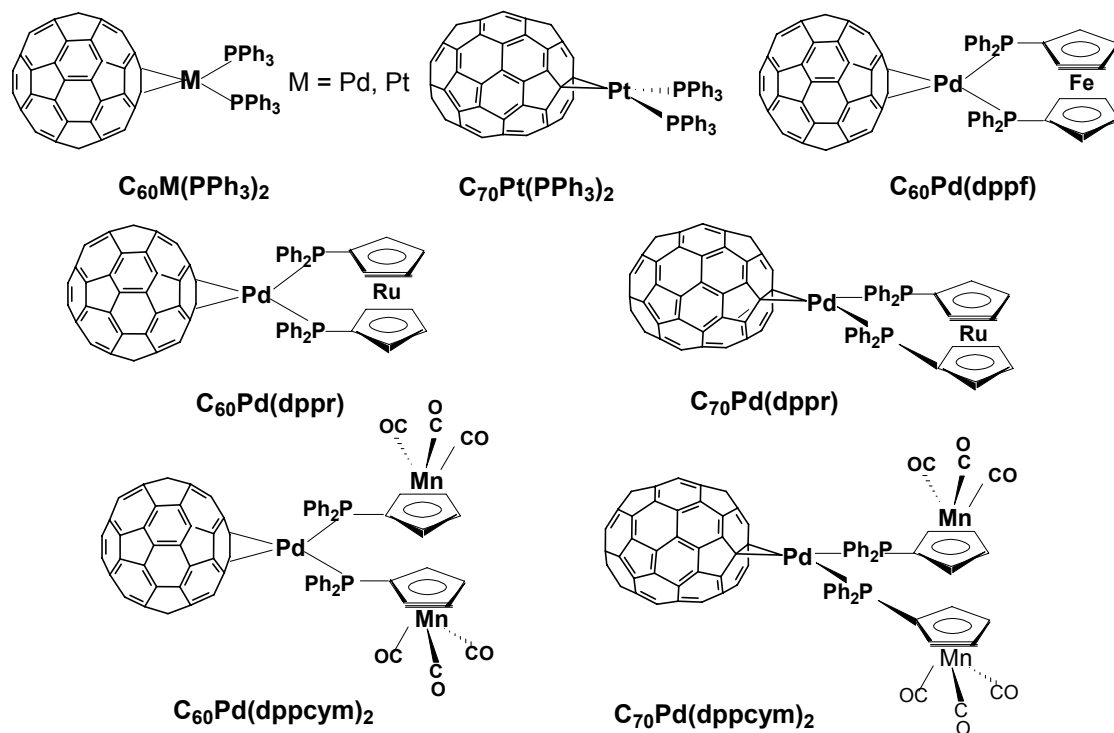
3.1 Электрохимический синтез экзоэдральных комплексов [60]- и [70]- фуллеренов с металлами платиновой группы.

Судя по литературным данным (см. обзор литературы), до сих пор существует весьма ограниченное число методов получения экзоэдральных металлокомплексов фуллеренов. Наибольшее распространение получили следующие два подхода.

К первому относятся разнообразные реакции присоединения (главным образом циклоприсоединения), приводящие к образованию комплексов, в которых металлосодержащий фрагмент присоединен к фуллереновому ядру через какой либо мостик (spacer) - пирролидиновый, метановый, полиеновый и т. д. В литературе описано множество примеров синтеза таких комплексов с различными спейсерами, (см. например, [92;140;226-230]).

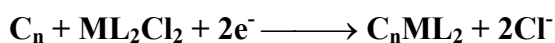
Второй подход основан на реакции двойной C-C связи (при сочленении двух шестичленных колец) фуллеренов с комплексами переходных металлов в низких степенях окисления с образованием η^2 -координированного комплекса. В этом случае наблюдается непосредственное перекрывание орбиталей металла и фуллеренового фрагмента, при этом электронная плотность, как правило, смещается от металла к фуллерену как более сильному акцептору.

В настоящей работе нами предложен новый электрохимический подход к синтезу экзоэдральных комплексов [60]- и [70]- фуллеренов с металлами платиновой группы- η^2 -C_nML₂ (n = 60, 70; M = Pd, Pt; L₂ = (Ph₃P)₂, бис-(дифенилфосфино)ферроцен (dppf), бис-(дифенилфосфино)рутеноцен (dppr) или дифенилфосфиноцимантрен (dppsum)₂):

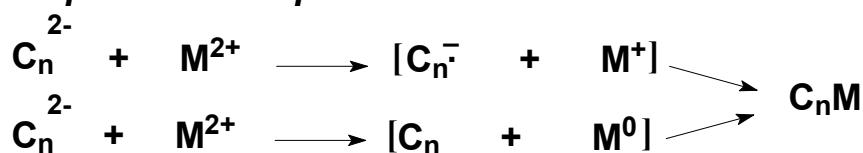
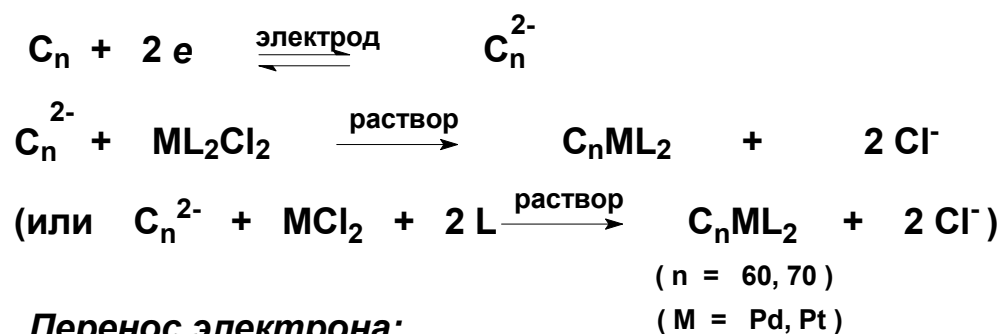


В качестве исходных соединений можно использовать устойчивые комплексы ML_2Cl_2 (или даже MCl_2 , в присутствии соответствующего лиганда), в которых атом металла имеет степень окисления +2, а реакционноспособные, чувствительные к кислороду воздуха нульвалентные комплексы генерировать и вводить в реакцию *in situ*, используя в качестве восстанавливающего агента анион C_{60}^{2-} .

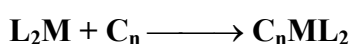
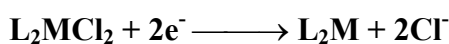
Общая схема реакции выглядит так:



Как следует из общего суммарного уравнения реакции, электрохимически активируемый процесс может быть осуществлен двумя различными способами. Можно сначала провести электрохимическое 2-х электронное восстановление фуллерена до соответствующего дианиона, а потом к полученному раствору добавить L_2MCl_2 . Дианион фуллерена будет необратимо восстанавливать металлокомплекс, а образовавшиеся при этом две активные частицы будут легко реагировать друг с другом:



Второй способ проведения электрохимически активируемой реакции синтеза C_nML_2 из C_n и L_2MCl_2 заключается в первоначальном электрохимическом генерировании из L_2MCl_2 активного комплекса L_2M , который затем вводится в реакцию с фуллереном:



Рассмотрим преимущества и область применения каждого из вышеуказанных подходов.

3.1.1 Синтез экзоэдральных металлокомплексов с использованием фуллерена в качестве медиатора.

Фуллерены являются уникальными “настраиваемыми” медиаторами, поскольку их восстанавливающую способность можно варьировать в широком диапазоне потенциалов (от -0.41 до -2.8 В). Это связано с тем, что [60]- и [70]-фуллерены способны последовательно обратимо восстанавливаться с образованием шести различных анионных форм, C_n^{m-} , $m = 1-6$, $n = 60, 70$, каждая из которых может выступать в качестве медиатора с определенной восстанавливающей способностью (см. литобзор).

В связи с этим представляется перспективным использование анионов [60]- и [70]-фуллеренов в качестве эффективных медиаторов для восстановления двухвалентных фосфиновых комплексов Pt и Pd до реакционноспособных низковалентных соединений.

Исследование циклических вольтамперограмм C_{60} и C_{70} в присутствии комплексов ML_2Cl_2 (например, $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, см. рис. 13) показало наличие

каталитического роста тока второй волны восстановления фуллеренов (как C_{60} , так и C_{70}).

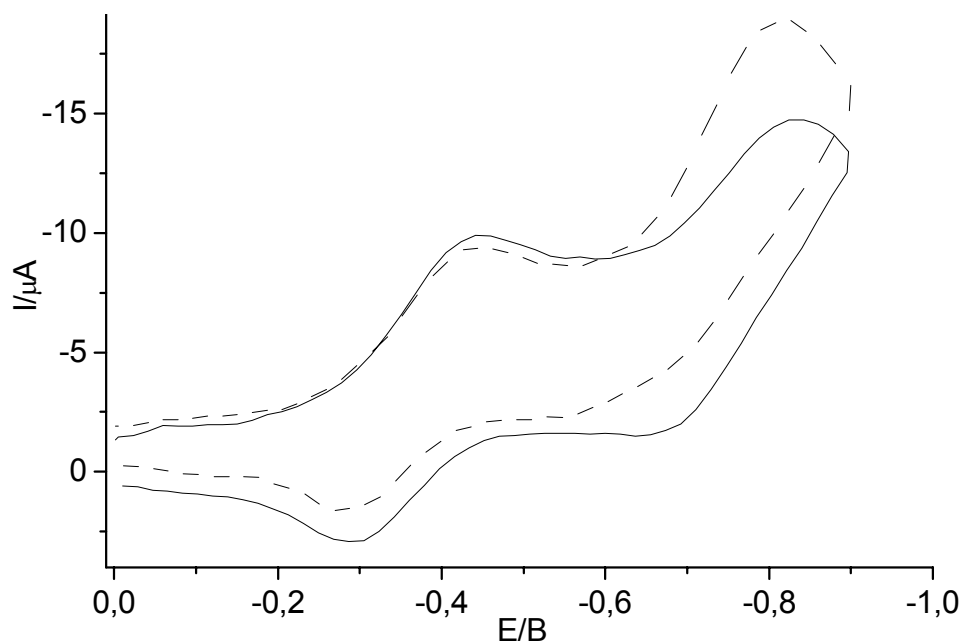


Рис. 13. Каталитический рост тока второй волны восстановления C_{70} : (—) C_{70} ($2 \cdot 10^{-4}$ M), (---) C_{70} ($2 \cdot 10^{-4}$ M), в присутствии $Pd(dppf)Cl_2$ ($2 \cdot 10^{-4}$ M) (Pt, ДХБ (о-дихлорбензол), 0.15 M Bu_4NBF_4 , $Ag/AgCl/KCl$)

Увеличение тока восстановления, соответствующего редокс-переходу C_{70}^{-2-} , и исчезновение обратного пика реокисления анионов C_{70}^{2-} (рис. 13) свидетельствует о том, что в данном случае анион C_{70}^{2-} действует как медиатор, то есть происходит гомогенный перенос электрона с дианиона фуллерена на металлокомплекс. Это сопровождается исчезновением в приэлектродном слое дианионов C_{70}^{2-} , и, следовательно, пропадает пик их реокисления на ЦВА смеси. Образовавшийся нейтральный фуллерен (или его моноанион) вновь восстанавливаются на поверхности электрода, что приводит к каталитическому росту тока. В случае аниона C_{60}^{2-} наблюдалась аналогичная картина.

Следует отметить, что если в литературе имеется достаточно много примеров участия анионов C_{60} в реакциях электронного переноса [84-87;90], то, насколько нам известно, к настоящему времени имеется достаточно ограниченное число работ [85;86;91] по использованию дианионов C_{70}^{2-} как эффективных медиаторов.

Одним из факторов, определяющих эффективность электронного переноса между медиатором и субстратом, является разность потенциалов их

восстановления, то есть величина электрохимической щели G , в данном случае равная:

$$G = E^{\text{RED}}(\text{L}_2\text{MCl}_2) - E^{\text{RED}}(\text{C}_n^{2-}); n = 60, 70$$

Как было показано ранее [231], оптимальное значение G лежит в интервале 0.3 – 0.5 В. При превышении этого значения резко падает эффективность электронного переноса. Если же разность потенциалов оказывается слишком маленькой, то увеличивается вклад побочных процессов дальнейшего восстановления на электроде. В табл. 4 приведены значения потенциалов восстановления изученных нами комплексов L_2MCl_2 и рассчитанные величины G для C_{60}^{2-} и C_{70}^{2-} .

Табл. 4. Потенциалы восстановления E^{RED} комплексов L_2MCl_2 ($\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$) и величины электрохимических щелей $G = E^{\text{RED}}(\text{L}_2\text{MCl}_2) - E^{\text{RED}}(\text{C}_n^{2-})$, (Pt , о-дихлорбензол, 0.15 М Bu_4NBF_4 , $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 200 мВ/с, 20⁰С).

L_2MCl_2	$-E^{\text{RED}}, \text{В}$	$G, \text{В } \text{C}_{60}$	$G, \text{В } \text{C}_{70}$
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2^*$	1.12	0.38	0.39
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2^*$	1.65	0.91	0.92
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2 + \text{Ph}_3\text{P}^*$	0.95	0.21	0.22
$(\text{dppf})\text{PdCl}_2$	1.15	0.37	0.38
$(\text{dppcym})\text{PdCl}_2$	1.06	0.35	0.36
$(\text{dppr})\text{PdCl}_2$	1.13	0.28	0.29

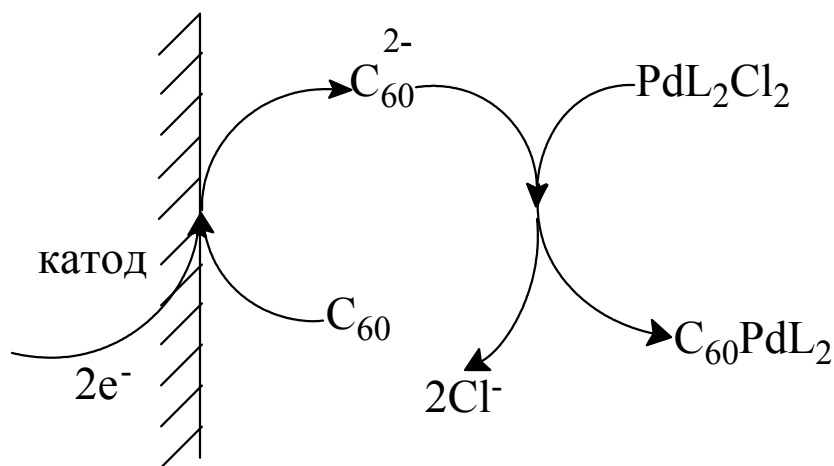
*толуол : ацетонитрил (4:1)

Как видно из таблицы, в большинстве случаев G лежит в интервале потенциалов, соответствующем эффективному переносу электрона. Значения G максимальны для $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$, однако введение в раствор двукратного избытка Ph_3P позволяет существенно снизить потенциал восстановления комплекса [232], и увеличивает его растворимость.

При добавлении полученного в результате препаративного электролиза раствора C_{60}^{2-} к тщательно деаэрированным аргоном растворам L_2PdCl_2 , или $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ (в последнем случае в присутствии двукратного избытка Ph_3P) можно наблюдать, как темно-красная окраска, свойственная анионам C_{60}^{2-} ,

быстро превращается в темно-зеленую^{*}, характерную для экзоэдральных монометаллических комплексов бакминстерфуллерепа, содержащих группу ML_2 ($M = Pd, Pt$), что свидетельствует о протекании реакции (схема 3).

Схема 3:



Необычность предлагаемого нами медиаторного процесса состоит в том, что фуллерен одновременно выполняет как роль медиатора, так и одного из основных структурообразующих реагентов. Насколько нам известно, реакции подобного типа ранее в литературе не рассматривались.

Исследования полученных растворов с помощью электронной спектроскопии свидетельствует о том, что при мольном соотношении $C_{60}^{2-} : L_2MCl_2$, равном 1 : 1, выход $C_{60}ML_2$ ($M = Pd, Pt$) практически количественный. В спектрах растворов наблюдаются только максимумы, характерные для металлокомплексов (Табл. 5, рис. 14), а полосы поглощения свободного C_{60} или его анионов не проявляются или проявляются в незначительной степени.

Две длинноволновые полосы в районе 620 – 670 нм (рис. 14) можно отнести к MMLCT-типу, то есть к переносу заряда между донорным фрагментом $dppr-P-Pd$ и акцепторным фрагментом C_{60} . Такой вывод согласуется с электрохимическими данными: величина внутримолекулярной электрохимической щели ($E^{ox} - E^{red}$) для $\eta^2-C_{60}Pd(dppr)$ довольно мала (табл. 4).

* В случае экзоэдральных монометаллических производных [70]-фуллерепа при образовании комплекса изменение окраски раствора практически не происходит (рис. 3), так как и анионы C_{70}^{2-} , и экзоэдральные производные C_{70} с металлами платиновой группы имеют близкую красновато-коричневую окраску.

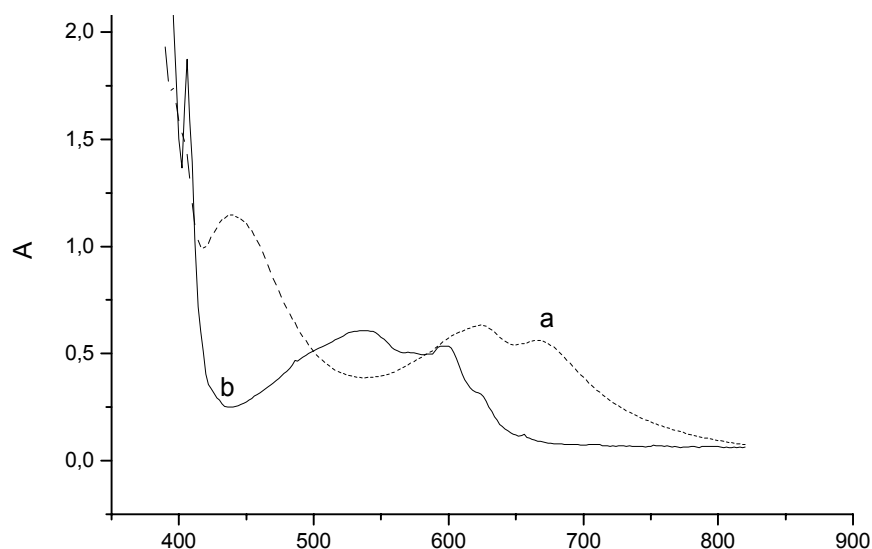


Рис. 14. Электронные спектры поглощения в видимой и ближней УФ области для реакционной смеси $C_{60}^{2-} + PdCl_2 + dppr$ (1 : 1 : 1) ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ М), (а) и раствора C_{60} (b), ДХБ.

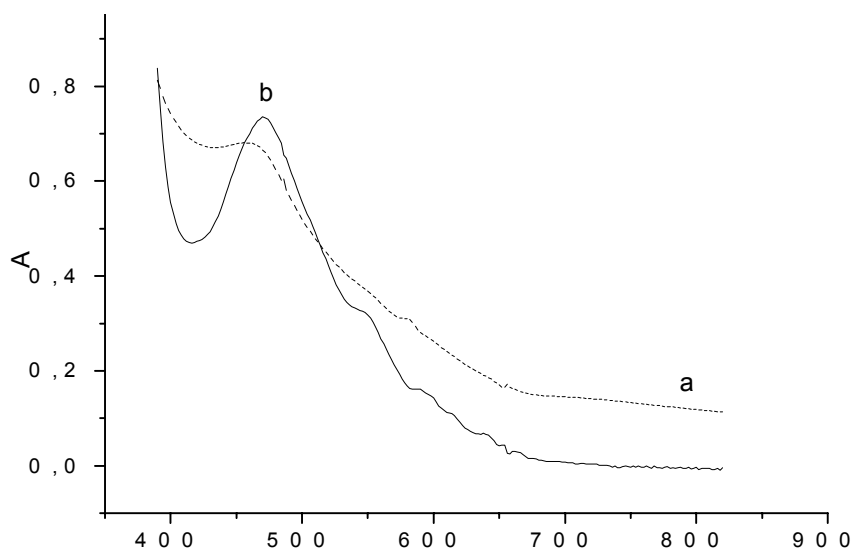


Рис. 15. Электронные спектры поглощения в видимой и ближней УФ области для реакционной смеси $C_{70}^{2-} + PdCl_2 + dppr$ (1 : 1 : 1) ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ М), (а) и раствора C_{70} (b), ДХБ.

На рис. 16. приведены ЦВА эквимольной смеси C_{60} и $(dppr)PdCl_2$. В первом случае (а) электролиз C_{60} был прекращен, когда примерно 30% исходного [60]-фуллереа было восстановлено до дианионов C_{60}^{2-} . На ЦВА в катодной области можно видеть два набора пиков, один из которых соответствует исходному фуллерену, а другой – комплексу $C_{60}Pd(dprr)$. Если восстановление C_{60} до C_{60}^{2-} проведено количественно, то на ЦВА (б) наблюдаются только один набор пиков, соответствующий $C_{60}Pd(dprr)$. Это

также свидетельствует о том, что выход реакции практически количественный.

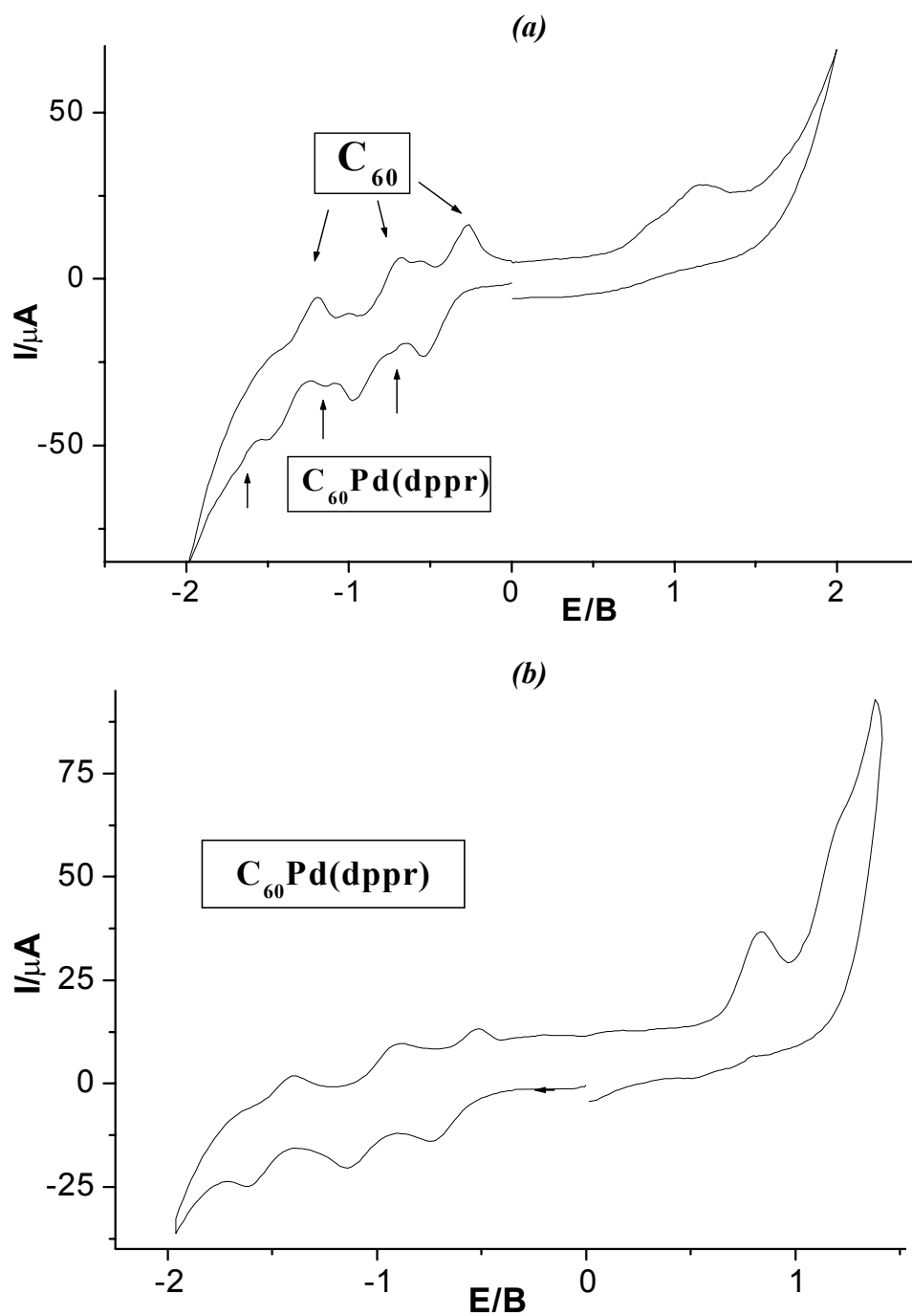


Рис. 16. ЦВА смеси $C_{60} + (dppr)PdCl_2$ (a) реакция проведена на 30%; (b) реакция проведена полностью.

Препаративное выделение полученных комплексов можно осуществить из двухфазной системы ДХБ – гексан. Кристаллизация комплексов $C_{60}PdL_2$, происходит на границе раздела фаз (мелкие черно-зеленые кристаллы).

Таблица 5. Электронные спектры поглощения в видимой и ближней УФ-областях комплексов $C_{60}ML_2$ ($M = Pd, Pt$), и реакционных смесей, полученных путем электрохимически активируемой реакции.

Соединение	Растворитель	λ
C_{60}	толуол	540, 599, 628 пл.
C_{60}	ДХБ	406, 536, 598, 626 пл
C_{70}	ДХБ	471, 550, 595
$\eta^2-C_{60}Pd(Ph_3P)_2$	толуол	439, 613, 667 пл.
$\eta^2-C_{60}Pt(Ph_3P)_2$	толуол	442, 605, 641 пл.
$\eta^2-C_{70}Pd(Ph_3P)_2$	толуол	470, 699
$\eta^2-C_{60}Pd(dppf)$	ДХБ	446, 628, 671
$\eta^2-C_{60}Pd(dppr)$	ДХБ	439, 624, 667
$\eta^2-C_{70}Pd(dppr)$	ДХБ	467, 582
$\eta^2-C_{60}Pd(dppcym)_2$	ДХБ	432, 582, 660
$\eta^2-C_{70}Pd(dppcym)_2$	ДХБ	467, 552
$C_{60}^{2-} + Pd(Ph_3P)_2Cl_2$	толуол:ацетонитрил	439, 613, 667 пл.
$C_{70}^{2-} + Pd(Ph_3P)_2Cl_2$	толуол:ацетонитрил	470, 699
$C_{60}^{2-} + Pt(Ph_3P)_2Cl_2$	толуол:ацетонитрил	445, 605, 642 пл.
$C_{60}^{2-} + dppf + PdCl_2$	ДХБ	446, 628, 671
$C_{60}^{2-} + PdCl_2 + dppr$	ДХБ	439, 624, 668
$C_{70}^{2-} + PdCl_2 + dppr$	ДХБ	467, 583
$C_{60}^{2-} + PdCl_2 + dppcym$	ДХБ	432, 582, 660
$C_{70}^{2-} + PdCl_2 + dppcym$	ДХБ	467, 552

Интересно отметить, что комплексы $C_{60}ML_2$ и $C_{70}ML_2$ также легко получаются, если вместо ML_2Cl_2 брать неорганическую соль MCl_2 , суспензированную в растворе соответствующего лиганда. В случае $PtCl_2$ необходимо брать раствор, содержащий четырехкратный избыток фосфина, который в данном случае служит не только для образования комплекса, но также для снижения потенциала восстановления образующегося соединения [232].

В случае PdCl_2 , который имеет полимерное строение [233] и плохо растворим, скорость образования фуллеренового металлокомплекса лимитируется скоростью растворения PdCl_2 в толуольном растворе фосфинового лиганда.

За процессом образования фосфинового комплекса удобно следить методом ЦВА. На рис. 17 на примере дифенилфосфиноцимантрена показано, как изменяется ЦВА dppscym при добавлении к раствору PdCl_2 . Можно видеть, что в катодной области потенциалов появляется новый пик при потенциале – 1.06 В, значение которого соответствует литературным данным по восстановлению фосфиновых комплексов PdL_2Cl_2 [234]. Это свидетельствует о протекании реакции:

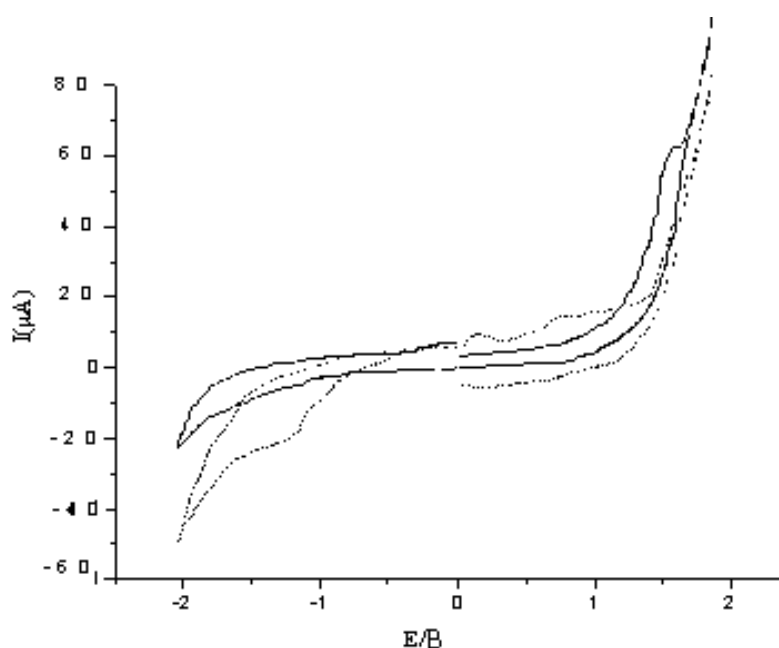
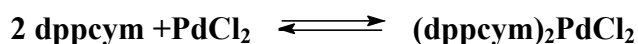


Рис. 17. ЦВА $(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4-)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (dppscym) (—) и $(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_5\text{H}_4-)\text{Mn}(\text{CO})_3$ в присутствии PdCl_2 (.....) (графитовый электрод, ДХБ, 0.15 М Bu_4NBF_4 , отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$).

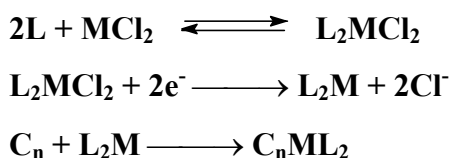
Приблизительно через полтора-два часа после прибавления раствора электрохимически генерированного дианиона фуллерена практически весь PdCl_2 растворяется, и раствор приобретает характерную для металлокомплексов

C₆₀ зеленую окраску.

Таким образом, предлагаемый электрохимический метод позволяет получать экзоэдральные комплексы [60]– и [70]– фуллеренов из простых и устойчивых комплексов металлов платиновой группы (L₂MCl₂) или неорганических солей. При этом мы имеем все преимущества медиаторных процессов, такие как уменьшение потенциала проведения реакции, перевод реакции из поверхностного слоя в объем раствора, и, следовательно, уменьшение вклада побочных реакций на поверхности электрода. Кроме того, нет необходимости добавлять в раствор дополнительные реагенты, так как сам фуллерен одновременно выступает как в роли переносчика электрона (медиатора), так и основной структурообразующей частицы. Еще одним достоинством метода является возможность синтеза чистого монометаллического комплекса, без примеси полиметаллированного фуллерена. Это связано с тем, что за переносом электрона следует быстрая химическая реакция между образовавшимися частицами, которые получают в строго эквимольных количествах (см. схему 3). При использовании других методов так точно подобрать соотношение реагентов гораздо сложнее, так как нульвалентные комплексы металлов платиновой группы чувствительны к кислороду воздуха и легко окисляются.

3.1.2 Синтез экзоэдральных металлокомплексов C₆₀ и C₇₀ путем прямого электрохимического генерирования активных частиц, содержащих Pd(0) и Pt(0).

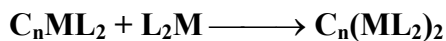
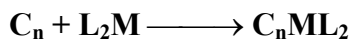
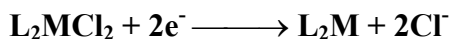
Альтернативным способом синтеза экзоэдральных металлокомплексов фуллеренов является метод электрохимического генерирования реакционноспособных нульвалентных комплексов Pd и Pt с дальнейшим введением их в реакцию с нейтральным фуллереном. Например, так выглядит реакция в случае получения фуллеренового комплекса из хлорида металла:



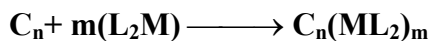
К преимуществам второго метода следует отнести то, что он в принципе позволяет использовать любые соотношения реагентов, единственным

ограничением служит растворимость исходных компонентов. Однако, в процессе предварительной электрохимической наработки нульвалентного комплекса ML_2 практически неизбежны его частичные потери за счет реакции со следами кислорода, образования кластеров (к этому особенно склонны соединения платины [235]), и других процессов. Поэтому точно подобрать соотношение реагентов при использовании такого подхода оказывается затруднительным. Это хорошо видно из рис. 18. Можно видеть, что наряду с пиками в анодной и катодной областях, свидетельствующих об образовании комплекса $C_{60}Pd(Ph_3P)_2$, наблюдаются пики свободного C_{60} , хотя и малоинтенсивные (раствор имеет ярко-зеленую окраску).

Недостатком этого метода является более катодный потенциал проведения реакции, по сравнению с медиаторным процессом, так как восстановление $Pd(II)/Pd(0)$ протекает при более катодном потенциале, чем генерирование дианиона фуллерена. В то же время, если нужно синтезировать полиметаллированный фуллерен, то разумнее использовать именно второй способ:



В общем виде уравнение выглядит так:



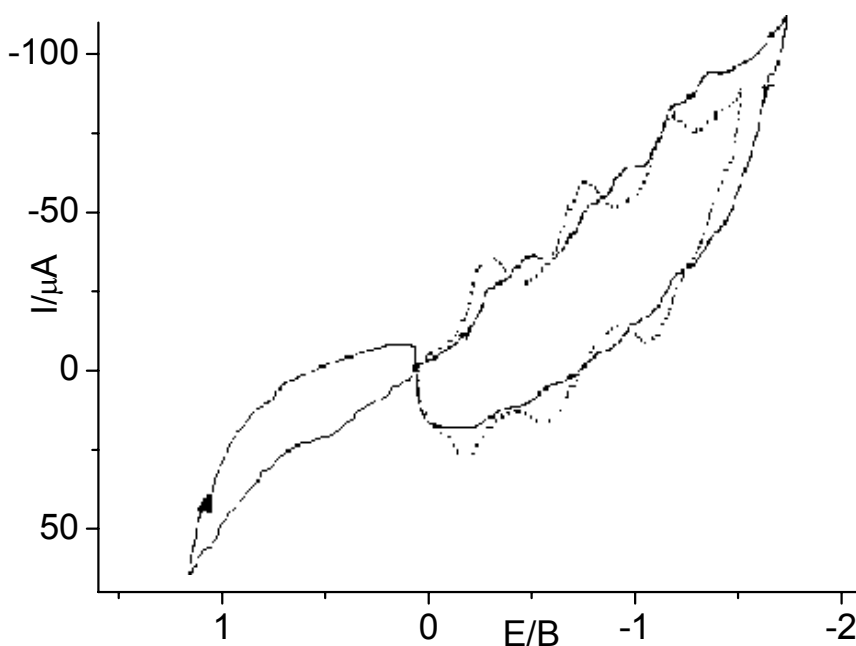
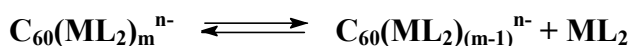


Рис. 18. ЦВА смеси $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л C_{60} (.....) и $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л $Pd(Ph_3P)_2Cl_2$ (—) после проведения препаративного электролиза последнего при потенциале -1.1 В (Pt, относительно $Ag/AgCl/KCl$, толуол : ацетонитрил 4:1, Bu_4NBF_4 , 0.15 M, 200мВ/с).

Для синтеза диметаллированного фуллерена можно также использовать первый метод, если вместо свободного C_{60} взять монометаллический комплекс $C_{60}ML_2$. Однако в этом случае реакция менее селективна, поскольку, чем больше отрицательный заряд на экзодральной комплексе, тем больший вклад вносят процессы диссоциации:



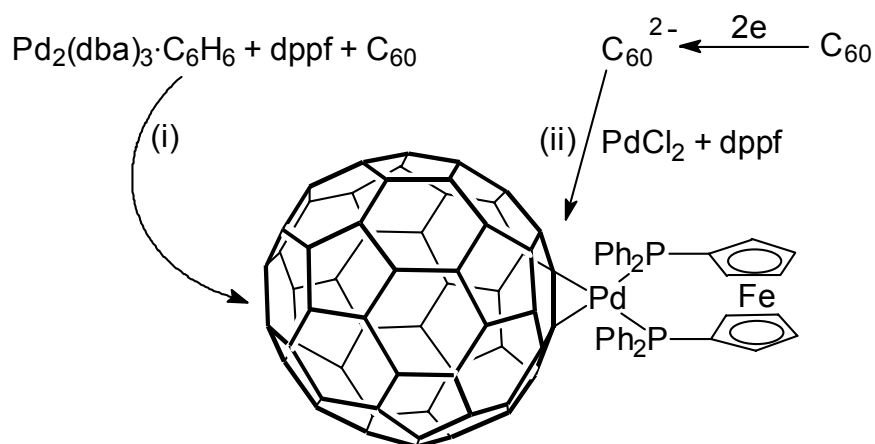
Для синтеза чистых монометаллических производных фуллеренов в большинстве случаев более подходящим является первый подход, поэтому большинство синтезированных нами металлокомплексов были получены по реакции, включающей образование дианиона фуллерена. Однако для синтеза $C_{60}Pd(PPh_3)_2$ и $C_{60}Pd(dppf)$ нами были опробованы оба метода. Таким образом, была показана принципиальная возможность синтеза металлокомплексов фуллеренов с помощью обоих методов.

3.1.3 Электрохимические свойства и строение экзоэдральных Pd-комплексов [60]- и [70]- фуллеренов.

В ходе выполнения работы нами были изучены электрохимические свойства всех полученных металлокомплексов, как [60]–, так и [70]– фуллерена. Для однозначного установления структуры полученных соединений были исследованы как комплексы, синтезированные химическим путем по реакции взаимодействия фуллерена с бензилиденовыми комплексами нульвалентного палладия*, так и соединения и реакционные смеси, полученные электрохимически по описанному выше методу. Электрохимический и химический методы синтеза на примере $C_{60}Pd(dppf)$ показаны на схеме 4.

Сравнение электрохимических (см. табл. 6) и спектральных данных для соединений, полученных двумя разными методами, показало их полную идентичность.

Схема 4.



Электрохимические свойства комплексов $C_{60}Pd(Ph_3P)_2$, $C_{60}Pt(Ph_3P)_2$ и $C_{70}Pd(Ph_3P)_2$ были исследованы ранее [29;102;132;133], тогда как гетеробиметаллические комплексы с дифенилфосфинометаллоценовыми лигандами получены и исследованы нами впервые. Эти соединения представляют особый интерес, так как они состоят из двух структурных фрагментов, один из которых редокс-активен в катодной области потенциалов (фуллереновое ядро), другой – редокс-активен в анодной области потенциалов (металлоценовый лиганд), и оба этих фрагментов связаны между собой

* Данные получены кхн В.В. Башиловым (ИНЭОС РАН)

бис-дифенилфосфинпалладиевым мостиком, который также редокс-активен. Такая комбинация должна приводить к необычным электрохимическим свойствам соединений и позволяет ожидать многообразия наблюдаемых на ЦВА электрохимических переходов. На рис. 19 представлены ЦВА трех экзоэдральных комплексов [60]- фуллерена с ферроценовым, рутеноценовым и цимантеновым фрагментами.

Так как растворимость этих соединений практически во всех растворителях, пригодных для электрохимических исследований, крайне мала, в качестве рабочего электрода был использован графитовый материал с высокой удельной поверхностью – пиролизированный полиакрилонитрил (ПАН, удельная поверхность $12 \text{ м}^2/\text{г}$).

Остановимся на процессах окисления и восстановления подробнее.

Восстановление:

Как и следовало ожидать, в катодной области потенциалов наблюдается ряд обратимых одноэлектронных редокс переходов (см. рис. 19) с участием орбиталей фуллеренового ядра.

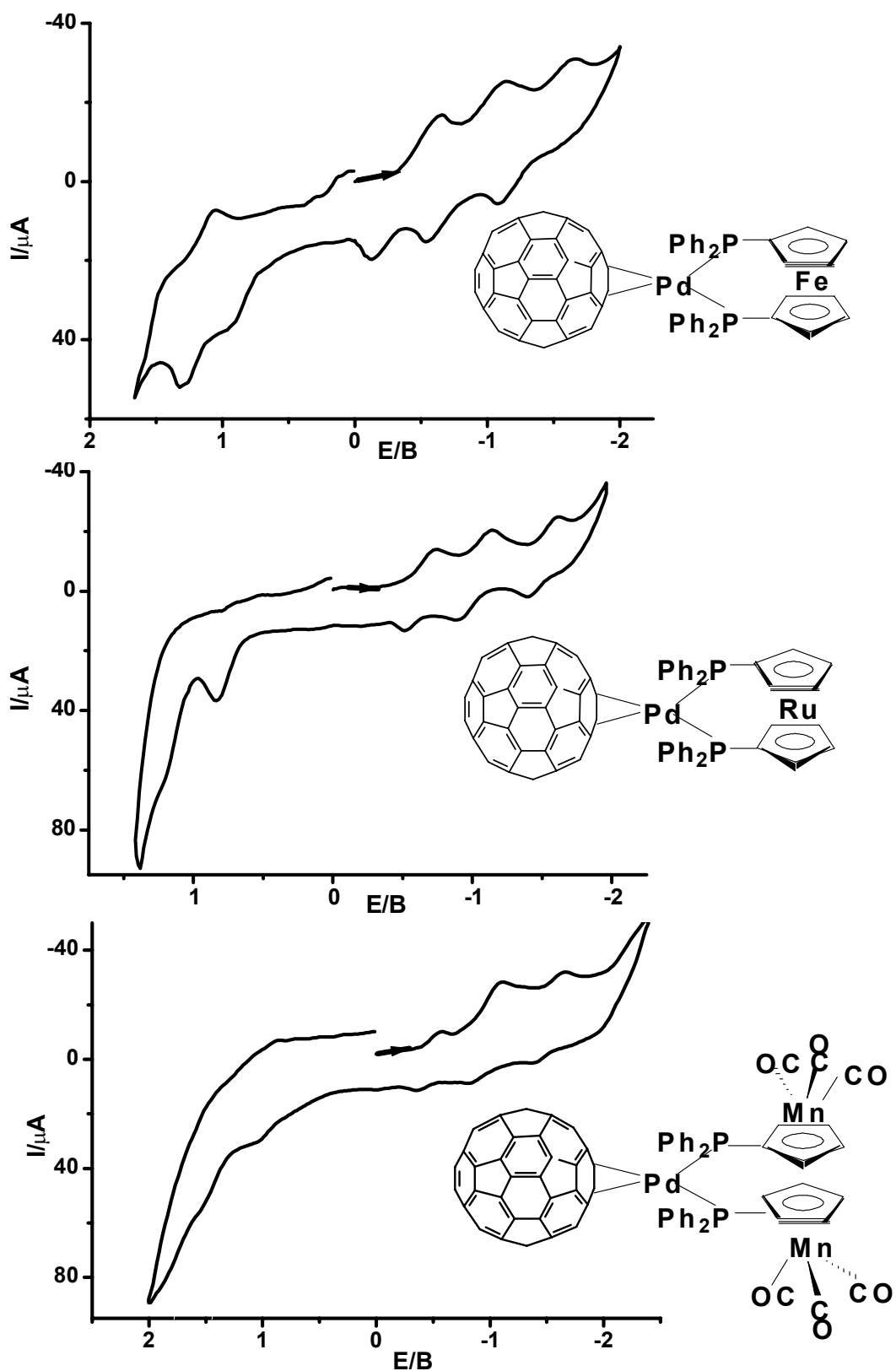


Рис. 19. ЦВА экзоэдральных металлокомплексов C_{60} (графитовый электрод, ДХБ, 0.15 М Bu_4NBF_4 , отн. $Ag/AgCl/KCl$, 200мВ/с).

Значения потенциалов восстановления комплексов (см. табл. 6) смещены в катодную область по сравнению с потенциалами восстановления свободного

C_{60} , что отвечает переносу заряда с металлосодержащего фрагмента на фуллереновую часть молекулы. Это вполне согласуется с представлениями о фуллерене как об акцепторной частице. Сдвиг потенциала в катодную область составляет примерно одну и ту же величину для рутеноцевого, ферроцевого и цимантренового производных. Однако, в цимантреновом комплексе $C_{60}Pd(dppscym)_2$ при атоме палладия содержится два металлосодержащих фрагмента, поэтому можно было ожидать, что сдвиг потенциала будет более значительным, чем в первых двух случаях. Приблизительно одинаковый сдвиг потенциалов восстановления для всех трех комплексов относительно свободного C_{60} объясняется, по-видимому, более акцепторным характером цимантренового фрагмента по сравнению с ферро- и рутеноцевым (табл. 6).

Нами найдено, что электрохимические потенциалы восстановления экзоэдральных комплексов [60]- и [70]- фуллеренов отражают изменение геометрии комплексов (удлинение С-С связи фуллерена при η^2 -координации с металлосодержащим фрагментом). Результаты рентгено-структурного анализа* полученных комплексов показали, что атом Pd имеет плоско-квадратную геометрию, два фосфиновых лиганда располагаются в одной плоскости, а связь с фуллереновым ядром осуществляется по η^2 -типу. Как следует из данных РСА (рис. 20), при этом происходит значительное увеличение длины С(1)-С(2) связи по сравнению со свободным фуллереном, а также изменение пирамидализации атомов углерода С(1) и С(2). Таким образом, связывание между орбиталями Pd и связью С(1)-С(2) фуллерена напоминает перекрывание орбиталей в циклопропане. На рис. 21 показана связь между потенциалами восстановления комплексов (а их восстановление происходит с участием орбиталей, практически полностью локализованных на фуллереновом ядре) и длиной С(1)-С(2) связи по данным РСА. Можно видеть, что чем длиннее связь С(1)-С(2) в экзоэдральном комплексе фуллерена, тем труднее восстанавливается комплекс. Иначе говоря, чем меньше s характер гибридизации атомов С(1) и С(2), тем меньше электроотрицательность и сродство к электрону, и, следовательно, труднее идет восстановление.

* Данные получены к.х.н. В.В. Башиловым и Ф.М. Долгушиным (ИНЭОС РАН)

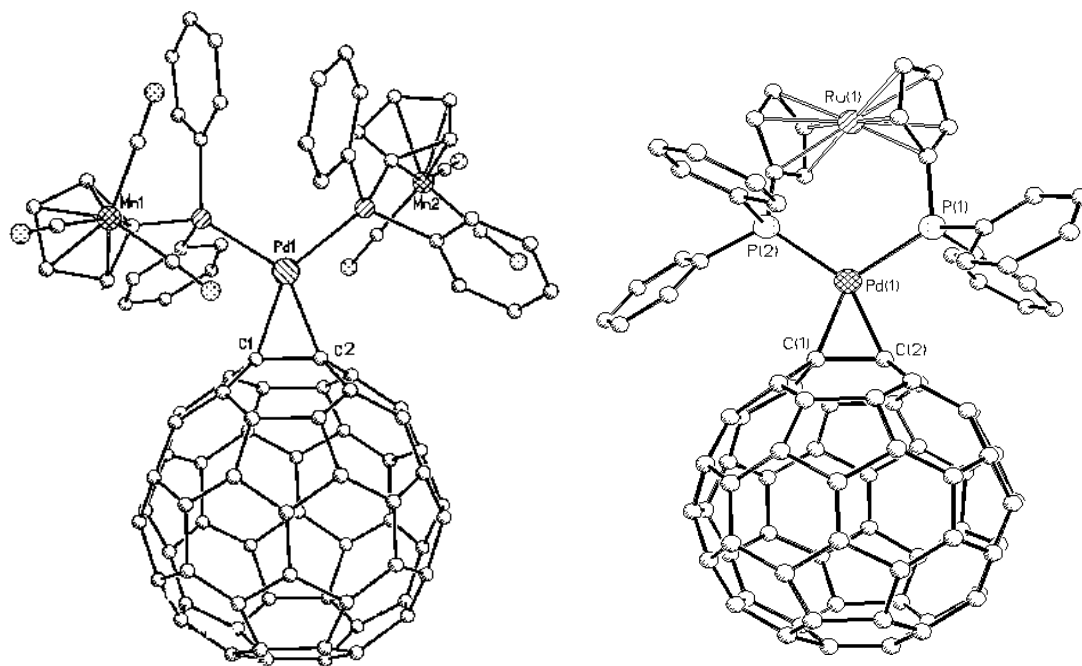


Рис. 20 Данные РСА для $\eta^2\text{-C}_{60}\text{Pd(dppcym)}_2$ и $\eta^2\text{-C}_{60}\text{Pd(dppr)}$.

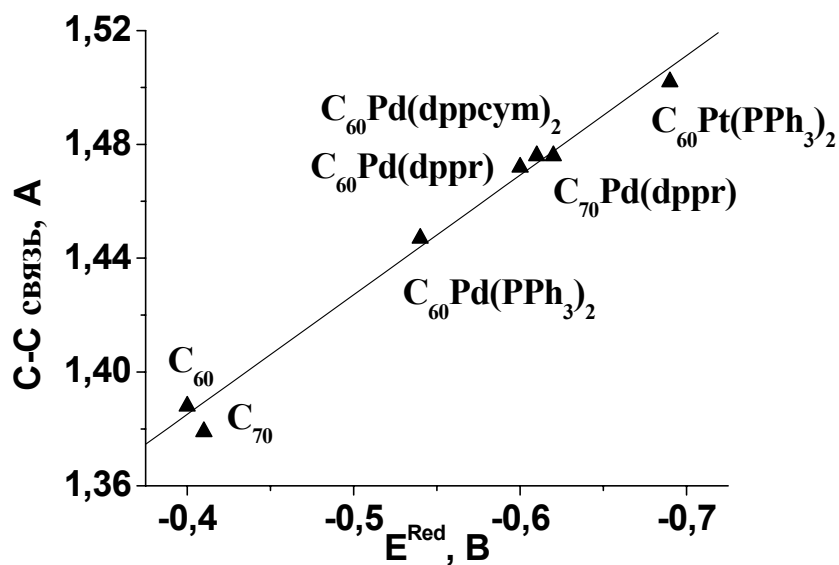
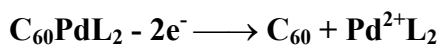


Рис. 21. Зависимость между длиной С-С связи, координированной с металлом, и потенциалом восстановления η^2 -фуллереновых комплексов.

Окисление:

В анодной области потенциалов на ЦВА всех комплексов (кроме $\text{C}_n\text{Pd(Ph}_3\text{P)}_2$, $n = 60, 70$, $M = \text{Pd, Pt}$ для которых один анодный пик) можно наблюдать как минимум два пика. Первый пик во всех случаях необратим и соответствует 2-х электронному окислению с участием орбиталей Pd:



Значения потенциалов первого анодного редокс-перехода,

представленные в табл. 6, лежат в интервале 0.8–1.0 В (отн Ag/AgCl/KCl). Это свидетельствует о том, что в исследуемых комплексах имеет место очень значительный перенос заряда с атома Pd на фуллерен, так что, хотя формально мы имеем дело с комплексами Pd(0), по свойствам они скорее напоминают комплексы Pd(II). Второй анодный пик в случае ферроценового производного обратим, и соответствует окислению ферроцена, о чем свидетельствует сравнение потенциалов окисления Pd(dppf)Cl₂ и C₆₀Pd(dppf) (см. табл. 6).

Сравнение значений потенциалов окисления и восстановления комплексов C₆₀PdL₂ (L = dppf, dppr и dppsum) и входящих в их состав фуллеренового и металлоценилдифосфинпалладиевых фрагментов показывает, (см табл. 6) что они сохраняют электрохимические свойства, практически аналогичные индивидуальному фуллерену и PdL₂Cl₂. Однако редокс- переходы для фуллеренового фрагмента сдвинуты в катодную область, тогда как редокс- переходы соответствующие металлоценилдифосфинпалладиевым фрагментам сдвинуты в анодную. Это говорит о том, что перенос заряда происходит от атома металла, на фуллереновый фрагмент через палладиевый мостик.

Аналогичная картина наблюдалась и для рутеноцевого комплекса (см. табл. 6).

Однако в случае Mn-содержащего комплекса ситуация оказывается не такой очевидной и для достоверного отнесения редокс-переходов, наблюдаемых в анодной области, необходимы данные компьютерных расчетов энергий граничных орбиталей.

Таблица 6. Потенциалы пиков окисления и восстановления синтезированных комплексов C_nML_2 ($M = Pd, Pt$), а также исходных соединений (ПАН, 0.15 М Bu_4NBF_4 , отн. $Ag/AgCl/KCl$, ДХБ, 200 мВ/с)

Соединение	E^{Ox} , В	E^{Red} , В
$\eta^2-C_{60}Pd(PPh_3)_2$ *	0.82	-0.57, -0.81, -1.01, -1.26.
$\eta^2-C_{70}Pd(PPh_3)_2$ *	0.78, 1.02	-0.48, -0.73, -0.94, -1.10, -1.42.
$\eta^2-C_{60}Pd(dppf)$	0.87, 1.22	-0.69, -1.04, -1.52
$\eta^2-C_{60}Pd(dppr)$	0.82, 1.16	-0.61, -0.96, -1.34
$\eta^2-C_{70}Pd(dppr)$	0.86, 1.20	-0.63, -0.98, -1.40
$\eta^2-C_{60}Pd(dppcym)_2$	1.01, 1.44, 1.62	-0.60 -0.97, -1.38
$\eta^2-C_{70}Pd(dppcym)_2$	1.03, 1.35, 1.64	-0.61 -0.99 -1.41
$C_{60}^{2-} + Pd(Ph_3P)_2Cl_2$	0.82	-0.57, -0.81, -1.01, -1.26
$C_{60}^{2-} + PdCl_2 + dppr$	0.86, 1.23	-0.61, -0.96, -1.34
$C_{70}^{2-} + PdCl_2 + dppr$	0.86, 1.20	-0.66, -1.04, -1.40
$C_{60}^{2-} + dppcym + PdCl_2$	1.01, 1.44, 1.62	-0.60 -0.97, -1.38
$C_{70}^{2-} + dppcym + PdCl_2$	1.01, 1.41, 1.64	-0.61 -0.99 -1.41
$dppf + PdCl_2$	1.29	-1.15
$dppr + PdCl_2$	1.25	-1.13
$dppcym + PdCl_2$		-1.06
$PdCl_2 + PPh_3$ *		-1.12
$PtCl_2 + PPh_3$ *		-1.65

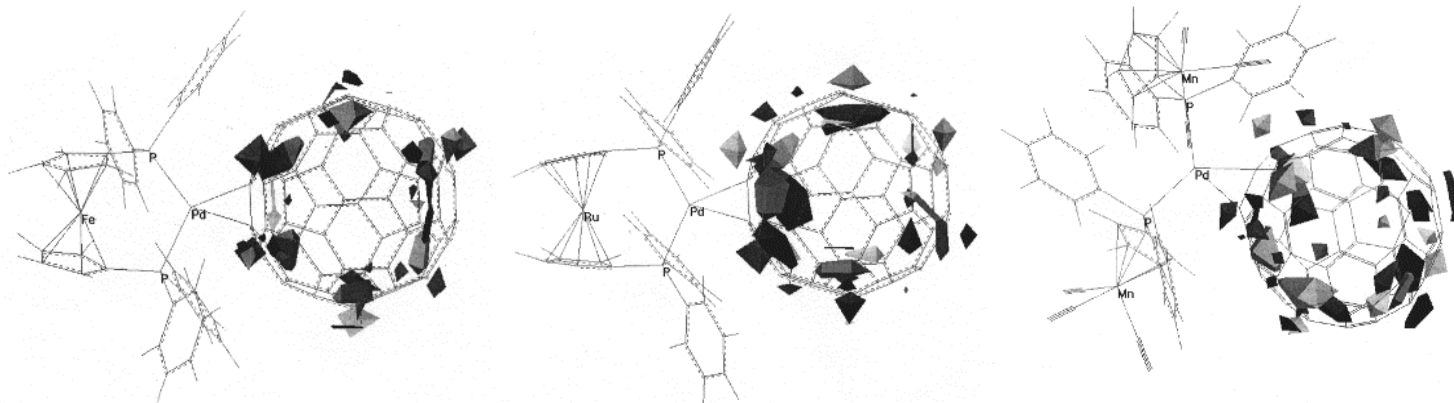
PtCl ₂ + PPh ₃ (избыток) *		-0.95
dppr	1.04	
dppf	0.97	
dppcm	1.47	
CpMn(CO) ₃ *	0.87 [236]	-2.19
Cp ₂ Ru *	0.78 [237]	
Cp ₂ Fe	0.45	-2.93
C ₆₀	—	-0.41, -0.78, -1.34
C ₇₀	—	-0.41, -0.77, -1.19

*толуол : ацетонитрил (4:1), ** ацетонитрил.

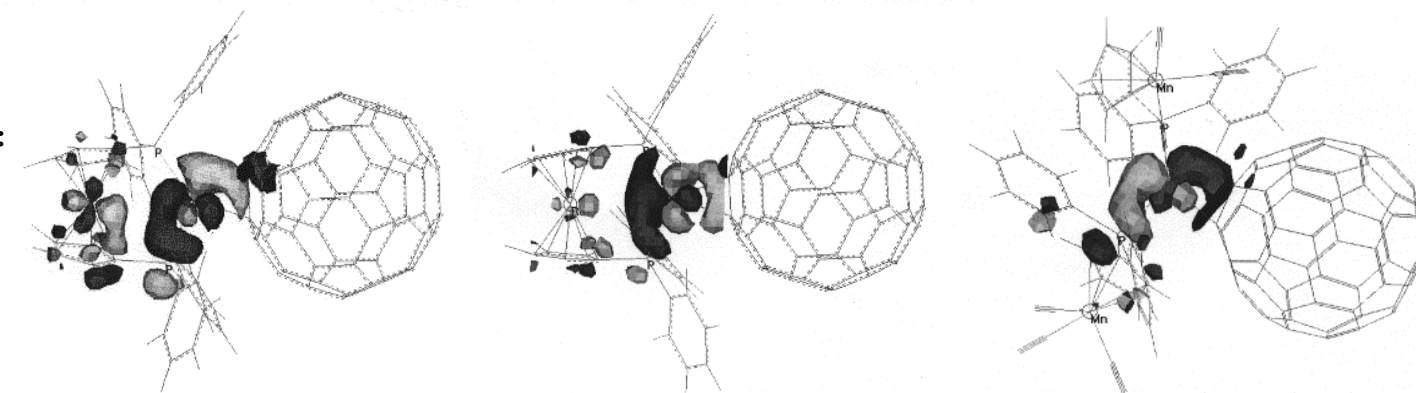
3.1.4 Полуэмпирические расчеты энергий граничных орбиталей.

Для проверки отнесения мест локализации электронных изменений при осуществлении электрохимических редокс-переходов мы провели полуэмпирический расчет граничных орбиталей методами ZINDO/1 и PM3.

НСМО:



ВЗМО:



ВЗМО -1:

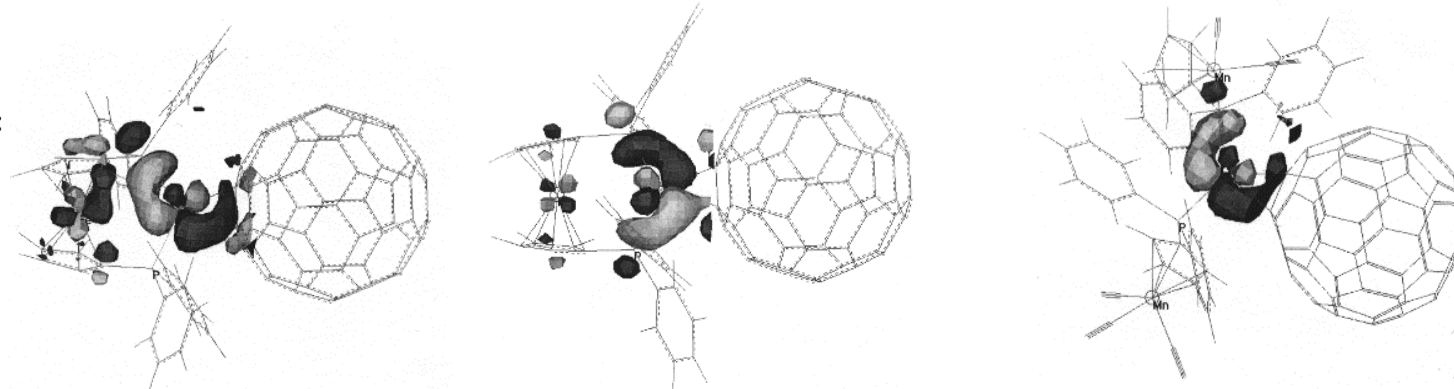
 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{dppf})$ $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{dppr})$ $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{dppeym})_2$

Рис. 22. Молекулярные орбитали комплексов C_{60} , рассчитанные методом PM3 (t.m.).

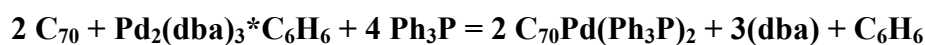
Как видно из рис. 22, НСМО для всех комплексов локализована только на фуллереновом ядре, и металлосодержащий фрагмент практически не вносит вклад в образование этой орбитали.

ВЗМО и ВЗМО-1, согласно расчетам, очень близки по энергии. Как видно из рис. 22., для всех трех комплексов основной вклад в образование ВЗМО вносят орбитали Pd, с незначительным участием ферроценового и рутеноценового фрагмента. В случае ВЗМО-1 вклад этих фрагментов несколько больше.

Квантово-химические расчеты для цимантренилпалладиевого фуллеренового комплекса показывают, что в данном случае не существует четкой разницы в энергии и форме ВЗМО и ВЗМО-1 орбиталей. Обе они распределены по всему P-Pd-P фрагменту без участия цимантроновых групп (в отличие от двух предыдущих комплексов). Возможно, это связано с понижением энергии орбиталей марганца за счет координации с акцепторными СО группами, и, таким образом, ВЗМО-1 оказывается сосредоточена на атомах фосфора.

3.1.5 Сравнение электрохимических свойств экзоэдральных металлокомплексов C_{60} и C_{70} .

Все описанные в литературе монометаллированные-производные C_{70} имеют металлоорганическую группу, присоединенную по C_a-C_b связи ($C_{70}Ir(CO)_2$ и $C_{70}Ir(Ph_3P)_2$ [29], $C_{70}Pt(Ph_3P)_2$ [135]). Присоединение нульвалентного комплекса металла платиновой группы по связи C_c-C_c было зафиксировано только при образовании тетраметаллического комплекса $C_{70}[Pt(Ph_3P)_2]_4$ [135]. Недавно, в лаборатории проф. В.И. Соколова (ИНЭОС РАН) было показано, что при синтезе $C_{70}Pd(Ph_3P)_2$ по реакции:



(dba-дибензилиденацетон)

образуется смесь C_a-C_b и C_c-C_c изомеров в соотношении 43 : 7 (это следует из соотношения сигналов в спектрах ЯМР ^{31}P , см. рис. 23).

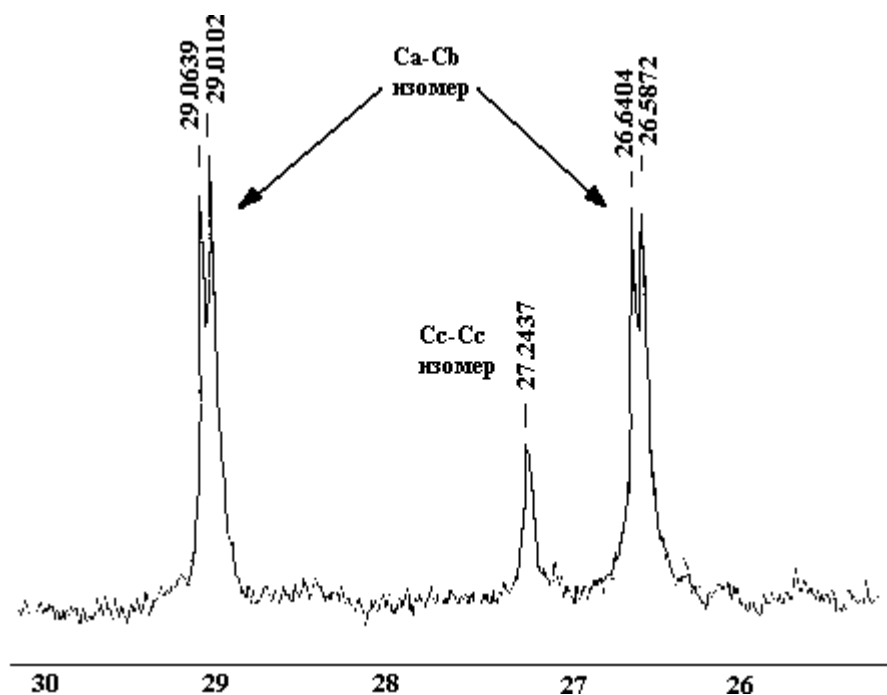


Рис. 23. ЯМР ^{31}P спектр смеси изомеров $C_{70}Pd(Ph_3P)_2$.

Мы исследовали электрохимические свойства нового комплекса $C_{70}Pd(Ph_3P)_2$ (точнее, смеси его изомеров), используя метод ЦВА (рис. 24.)

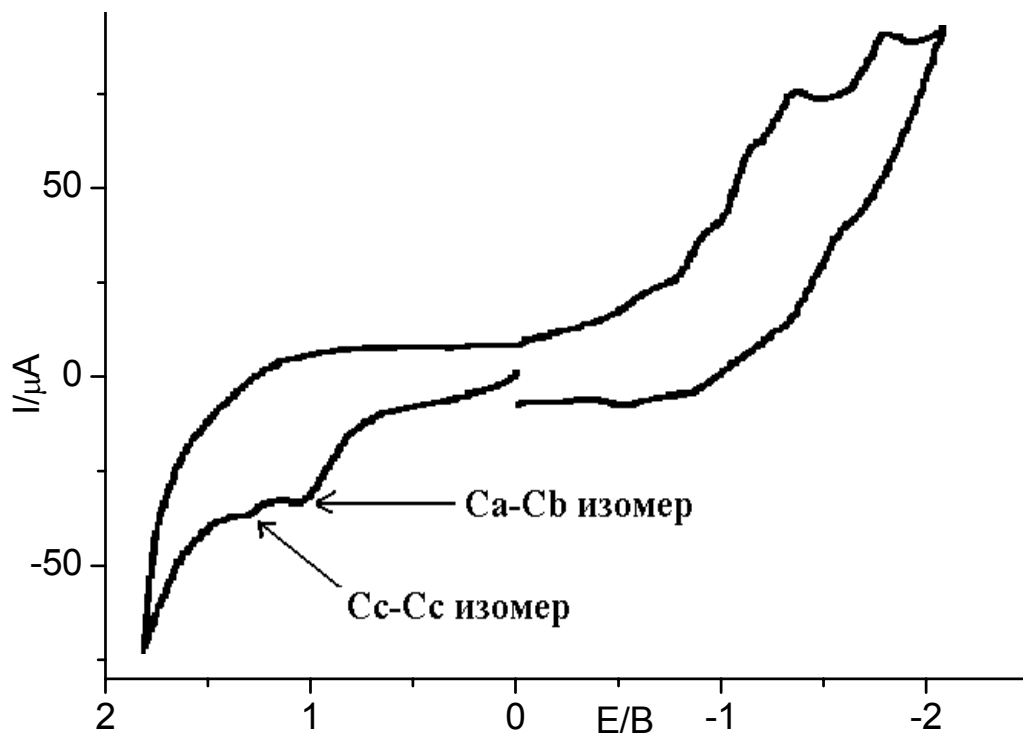


Рис. 24. ЦВА раствора $C_{70}Pd(Ph_3P)_2$, Pt, 0.15 М Bu_4NBF_4 (толуол : ацетонитрил 4 : 1), отн. Ag/AgCl/KCl, 200мВ/с.

Как можно видеть из ЦВА, в анодной области наблюдаются два необратимых пика окисления комплекса. Потенциал окисления первого пика равен +0.78 В, и это значение очень близко к потенциалу окисления $C_{60}Pd(Ph_3P)_2$ [238]. Возникает вопрос: может ли второй анодный пик (+1.02 В) соответствовать окислению C(c)-C(c) изомера?

Следует сказать, что все сделанные нами ранее попытки электрохимически различить изомерные полиметаллические производные C_{60} не увенчались успехом. Это связано с тем, что симметрия молекулы мало влияет на электронные свойства изомерных комплексов C_{60} . В то же время, потенциалы восстановления изомерных форм высших фуллеренов, например, C_{84} , отличаются на 0.090 - 0.150 В [239]. Существенное различие в свойствах изомеров производных [70]- фуллерена может быть обусловлено не только взаимным расположением лигандов на поверхности фуллерена (как в полизамещенных C_{60}), но и различной природой π -связей. Это позволяет надеяться на то, что эти изомеры можно будет различить электрохимически.

Соотношение токов для двух анодных пиков, наблюдаемых на анодной ветви циклической вольтамперограммы исследуемого раствора смеси изомеров $C_{70}Pd(Ph_3P)_2$ составляет 6 : 1, что очень близко к соотношению изомеров,

определенному спектрально. Это позволяет предположить, что эти пики могут соответствовать C_a-C_b и C_c-C_c изомерам $C_{70}Pd(Ph_3P)_2$, соответственно. Главный вопрос, который при этом возникает: почему C_a-C_b изомер окисляется легче, хотя его образование происходит быстрее и степень переноса заряда с атома металла на фуллерен в нем выше?

Для ответа на этот вопрос были вычислены энергии молекулярных орбиталей для модельных систем $(CH_2=CH_2)Pd(PH_3)_2$ с использованием полуэмпирического метода ZINDO/1 [240]. Геометрические параметры для молекулы были взяты такие же, как и для трехчленного цикла в $C_{60}Pd(PH_3)_2$ [95].

Как следует из проведенных полуэмпирических расчетов, две высшие занятые орбитали, ВЗМО, ВЗМО-1 и НСМО обладают следующими формами и энергиями:



ВЗМО ($1 a_1$)

$\varepsilon = -6.83 \text{ eV}$



ВЗМО-1 (b_2)

$\varepsilon = -7.11 \text{ eV}$

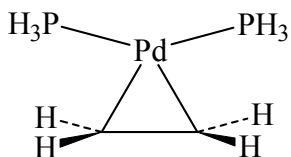


НСМО ($2a_1$)

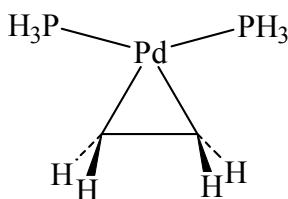
$\varepsilon = 5.37 \text{ eV}$

Так как потенциал окисления молекулы зависит от энергии ВЗМО, были рассчитаны ВЗМО, ВЗМО-1, НСМО и изменение общей энергии при изменении длины $C-C$ связи от $1.600 \text{ \AA}$ до $1.200 \text{ \AA}$, а также при различной геометрии объектов. Разница в энергиях орбиталей при изменении длины $C-C$ связи оказалась незначительной, поэтому изучалась только геометрия.

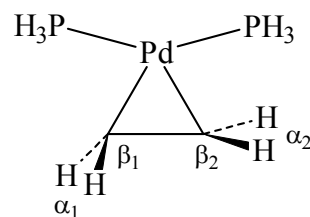
Для изучения влияния геометрии были рассмотрены три структуры: плоская (1), симметрично цис-пирамидализованная (2) (соответствующая C_c-C_c изомеру), и несимметрично пирамидализованная (3) (соответствующая C_a-C_b изомеру):



(I)



(II)



(III)

В структуре (I) все HCH и HCC углы были выбраны равными $120 \pm 0.5^\circ$, в структуре (II) HCH углы были равны 117.8° и HCC углы 115.3° , в то время как в структуре (III) $\alpha_1=111.6^\circ$, $\alpha_2=119.4^\circ$, $\beta_1=90.7^\circ$ и $\beta_2=119.8^\circ$. Во всех структурах длина C-C связи равнялась $1.45 \text{ \AA}$, Pd-P $2.33 \text{ \AA}$, и Pd-C связи $2.09 \text{ \AA}$. PPdP углы фиксировались равными 109.7° , в то время как CPdC углы были равны 40.2° для (1) и 39.7° для (2).

Вычисленные значения представлены в табл. 7.

Табл. 7. Вычисленные методом ZINDO/1 значения энергии граничных орбиталей модельных структур $C_2H_4Pd(PH_3)_2$ с различной пирамидализацией

Структура	Энергия, эВ			Общая энергия, Ккал/моль
	ВЗМО	(ВЗМО-1)	НСМО	
(I)	-6.18	-6.33	5.45	-3055.5
(II)	-6.83	-7.11	5.37	-3052.6
(III)	-6.39	-6.85	5.45	-2914.1

Из вычисленных значений следует, что потенциалы окисления этих соединений должны располагаться (от более анодной области к менее анодной) в порядке (II)>(III)>(I). Таким образом, плоская форма (I) наиболее легко окисляется, и отсюда же следует, что C_a-C_b изомер, соответствующий асимметричной пирамиде окисляется при менее анодном потенциале, чем C_c-C_c изомер (соответствующей симметричной пирамиде).

Таким образом, нами впервые удалось показать, что, C_a-C_b и C_c-C_c изомерные комплексы C_{70} можно различить электрохимически.

Интересно отметить, что соотношение изомеров для комплекса $C_{70}Pd(Ph_3P)_2$, полученного электрохимически, по предложенной нами методике, также составляет 6 : 1, о чем свидетельствует наличие на анодной ветви ЦВА тех же двух пиков, с потенциалами $+0.78$ и $+1.02 \text{ В}$.

Однако, при исследовании комплексов C_{70} , содержащих более сложные дифенилфосфинметаллоценовые лиганды, на ЦВА в анодной области потенциалов мы наблюдали лишь пики, позволяющие сделать вывод о присутствии в системе лишь одного изомера. Возможно, это связано с более богатой редокс химией полученных соединений в анодной области, и,

следовательно, менее интенсивные пики минорного продукта трудно различить на фоне относительно интенсивных пиков главного изомера.

В остальном электрохимическое поведение производных [60]- и [70]-фуллеренов очень похоже, например, ЦВА $C_{60}Pd(dppcum)_2$ и $C_{70}Pd(dppcum)_2$ выглядят практически одинаково (рис. 25). Для комплексов C_{60} и C_{70} с ферроценовым или рутеноценовым лигандом потенциалы как окисления, так и восстановления, также отличаются незначительно (см. табл. 6).

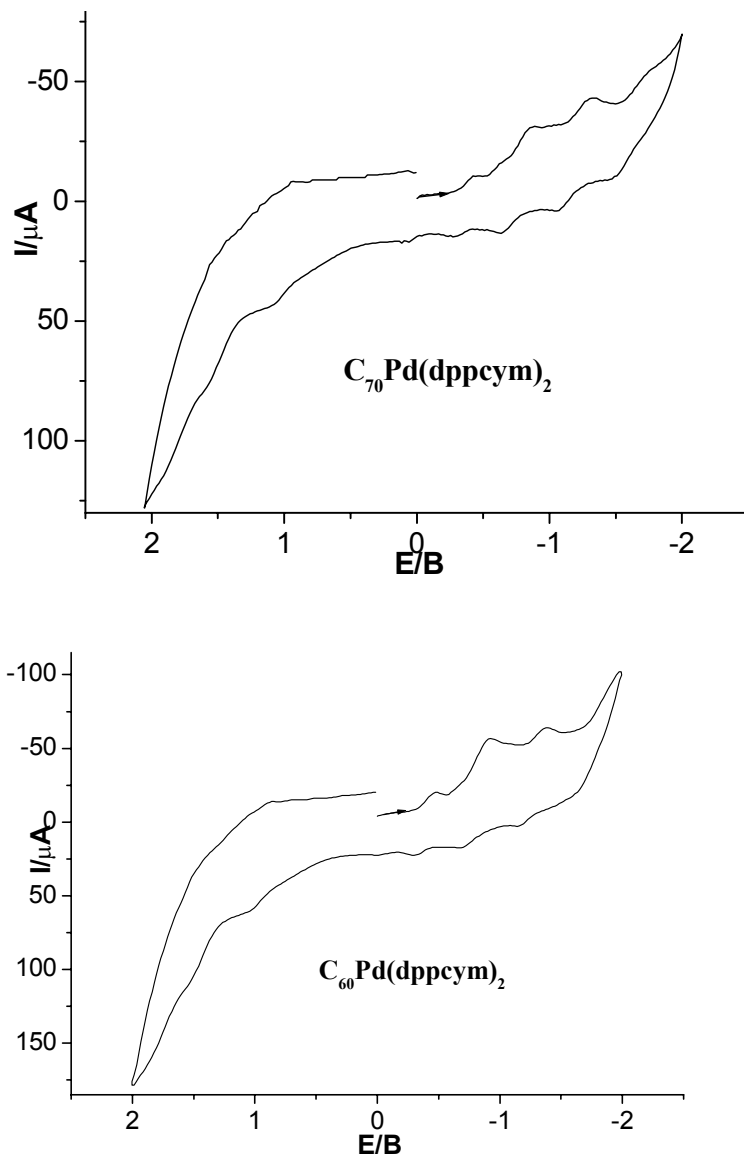


Рис. 25 ЦВА дифенилфосфинпалладийцимантреновых комплексов C_{60} и C_{70} .

3.2 Электрохимическое арилирование хелатных и макроциклических комплексов переходных металлов с помощью солей дифенилиодония.

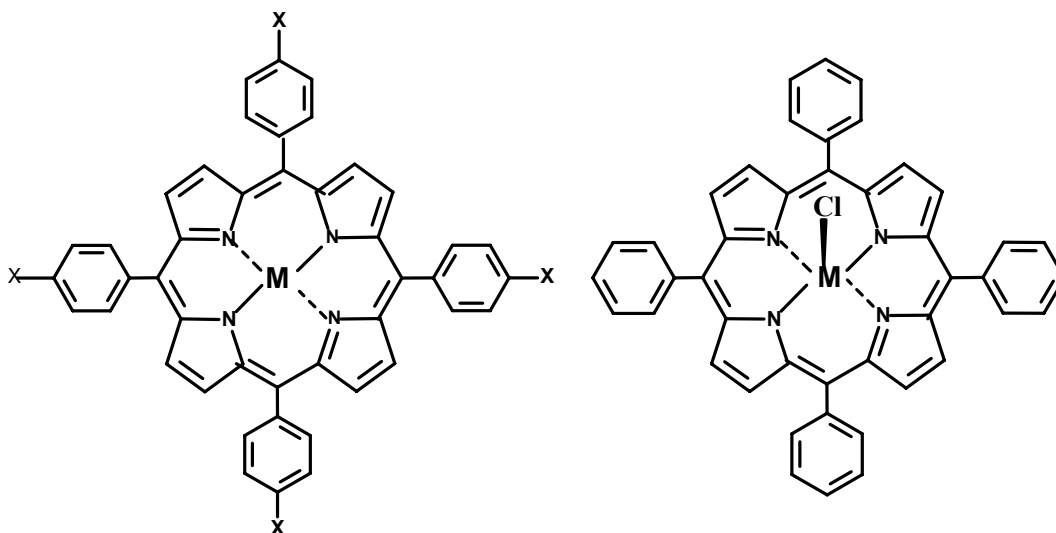
Как видно из обзора литературы, за исключением цикла работ по электрохимическому созданию связи $C(sp^2)$ -M, проводимых в нашей лаборатории [7-12], в литературе имеется всего лишь две работы по электрохимическому синтезу соединений переходных металлов, содержащих σ -связь металл-арил [13;14]. При этом по электрохимическому арилированию железорпорфиринов имеется только одна работа, в которой в качестве арилирующего агента используется галогенбензол [13].

Целью настоящей работы является разработка методов введения фенильной группы в различные хелатные и макроциклические комплексы Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Ni(II) и Ru(II) с помощью электрохимически генерированных фенильных радикалов, источником которых являются соли дифенилиодония: Ph_2IBF_4 и $(p-t-Bu-C_6H_4)_2IBF_4$.

Несомненным преимуществом солей диарилйодония по сравнению с традиционными арилирующими агентами (галогенбензолами) является возможность генерирования фенильных радикалов при невысоких катодных потенциалах (-0.6 В отн $Ag/AgCl/KCl$), что позволяет проводить электрохимически активируемые реакции при потенциалах почти на 1.5 В менее катодных, чем при использовании галогенбензолов.

3.2.1 Электронные и электрохимические свойства исследуемых комплексов.

Для исследования были выбраны *мезо*-тетрафенилпорфирин Fe (III) ($Fe(TPP)Cl$), *мезо*-тетрафенилпорфирины Co (II) ($CoTPP$) и Co (III) ($Co(TPP)Cl$) *мезо*-тетраakis(*n*-метоксифенил)порфирин Co (II) ($CoTMPP$), диметилглиоксиматы Co (II) ($((dmgH)_2CoPy_2)$) и Co (III) ($((dmgH)_2CoPyCl)$), α -тиопиколинамидные комплексы Co (II) и Ni (II) ($(Me-Pic)_2Co$ и $(MeO-Pic)_2M$; $M=Co, Ni$), *мезо*-тетрафенилпорфирин Ni (II) ($NiTPP$), Ni порфирины Ru (II) ($RuTPP(CO)$, $RuTMP(CO)$ и $RuOEP(CO)$), структурные формулы которых приведены ниже:



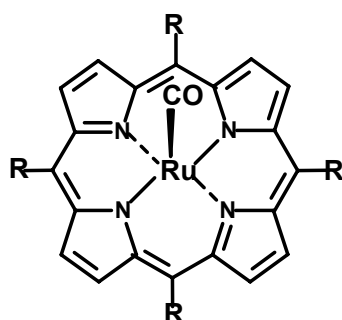
CoTPP (M = Co, X = H),

CoTMPP (M = Co, X = OCH₃),

NiTPP (M = Ni, X = H)

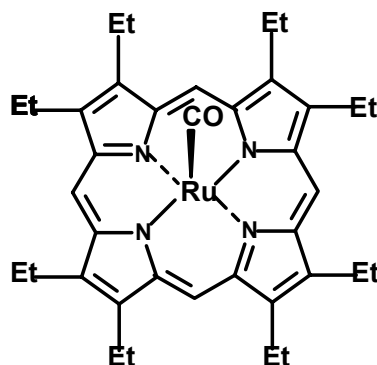
Co(TPP)Cl (M = Co)

Fe(TPP)Cl (M = Fe)

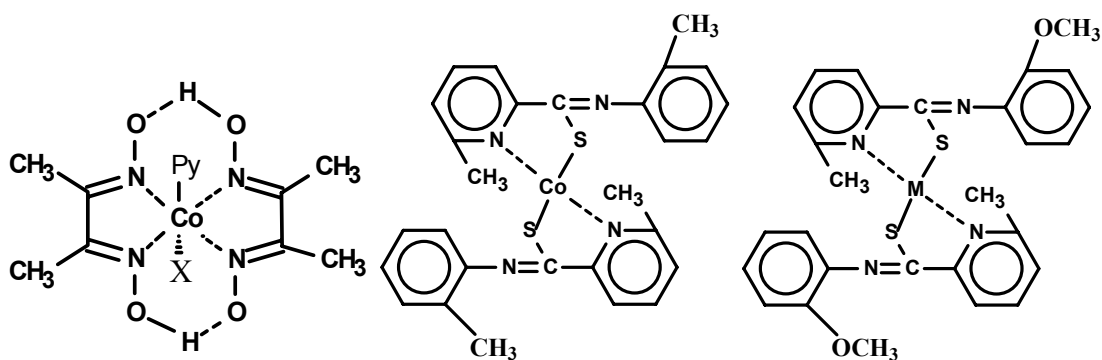


RuTPP(CO) (R = Ph),

RuTMP(CO) (R = мезитил)



RuOEP(CO)



(dmgH)₂CoPyX (X = Py, Cl)

(Me-Pic)₂Co

(MeO-Pic)₂M; M = Co, Ni

Основные тенденции координационной и редокс-химии комплексов Fe, Co, Ni и Ru можно выявить, рассматривая различия в электронном строении этих металлов:

Fe, Co и Ni находятся в третьем периоде, а Ru, являющийся электронным аналогом железа, располагается в четвертом.

Большой заряд ядра, характерный для атома Ru, приводит к тому, что порфирины Ru должны легче восстанавливаться, чем их аналоги с элементами третьего периода, например, Fe, если восстановление происходит по металлу. В то же время, большой радиус d-орбиталей Ru делает d-π -перекрывание с порфириновым кольцом более эффективным. Это приводит к относительной стабилизации высших степеней окисления, например, Ru(IV), по сравнению с железом.

Таким образом, комбинация этих двух факторов должна приводить к тому, что для порфиринов Ru оказывается доступным более широкий набор окислительных состояний, чем, например, для порфиринов Fe, Co и Ni, т.е. редокс-свойства последних менее богаты.

Различия в свойствах макроциклических и хелатных комплексов металлов одного периода, например, Fe, Co и Ni, зависят главным образом, от изменения электронной конфигурации металла (числа d-электронов), а также от наличия или отсутствия аксиальных лигандов и их силы.

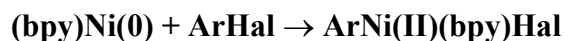
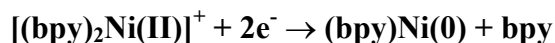
Комплексы Fe(II) (d^6) могут быть как диамагнитны, так и парамагнитны, в зависимости от координационного числа и силы аксиального лиганда. Комплексы Fe(III) (d^5) с координационным числом 5 парамагнитны [151].

В порфириновых и хелатных (диметилглиоксиматных, α-тиопиколинамидных) комплексах Co(II) (d^7) неспаренный электрон локализован на $3d_{z^2}$ -орбитали, тогда как комплексы Co(III) (d^6) диамагнитны. Последние изоэлектронны комплексам Fe(II), поэтому они часто используются как модели для изучения редокс свойств гемоглобина и его аналогов.

В отличие от комплексов железа и кобальта, порфирины Ni(II) (d^8), как правило, не проявляют склонности к присоединению аксиального лиганда. Это обусловлено тем, что четыре σ-связи M-N образуются в результате перекрывания пустой орбитали порфиринового кольца и d_{xy} или $d_{x^2-y^2}$ -орбиталей металла, а возмущение dz^2 -орбитали металла заполненной орбиталью аксиального лиганда приводит к антисвязывающему взаимодействию. Однако, при большом избытке сильно основного лиганда

возможно равновесие между 4-х координационными и 6-координационными комплексами [145].

Комплексы Ni(II), делятся на две группы. К первой группе относятся комплексы, которые электрохимически восстанавливаются сразу до соответствующих нульвалентных частиц в одну двухэлектронную обратимую стадию. Ко второй группе относятся комплексы, восстанавливающиеся ступенчато через промежуточное образование Ni(I), который переходит в Ni(0) при значительно более катодных потенциалах [199]. К первой группе принадлежат комплексы Ni(II) с bpy, phen, PPh₃ или dppe, во вторую группу входят комплексы Ni(II) с цикламами, саленами, dmgH, а также серусодержащими хелатирующими лигандами, изученными в настоящей работе (см. ниже) и др. Отличие в поведении в присутствии органических галогенидов состоит в том, что комплексы первой группы при восстановлении до соединений Ni(0) теряют один из своих лигандов и реагируют с RHal или ArHal по пути окислительного присоединения, например:



Если рассматривать электронное строение исследуемых нами комплексов с точки зрения радикального арилирования, то представляется логичным, что в реакцию с арильными радикалами будут легко вступать только парамагнитные частицы.

Отражением электронных свойств металлокомплексов могут служить их электрохимические свойства. Мы изучили процессы окисления и восстановления порфириновых и хелатных комплексов Fe, Co, Ni и Ru, которые в дальнейшем использовали в качестве объектов для изучения реакции электрохимического арилирования. Потенциалы окисления и восстановления исследованных нами соединений представлены в табл. 8.

Таблица 8. Потенциалы пиков окисления и восстановления порфириновых комплексов железа, кобальта, никеля и рутения (ПАН, 0.05M n-Bu₄NBF₄, отн. Ag/AgCl/KCl).

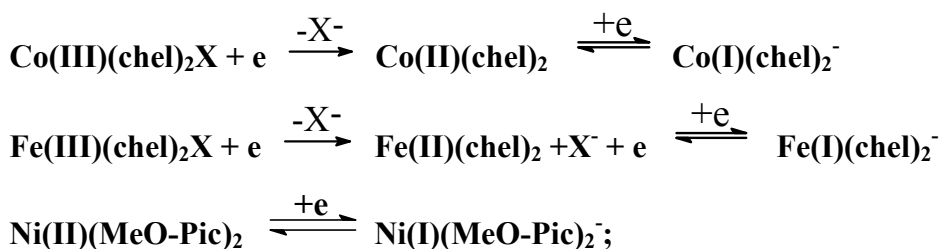
Соединение	Экспериментальные данные		Литературные данные	
	E ^{ox} ,В	E ^{red} ,В	E ^{ox} ,В	E ^{red} ,В
Fe(TPP)Cl	1.20 (ДМФ)	-0.24, -1.07 -1.67 (ДМФ)	1.20 (ДМФ)* [241]	-0.17, -1.04 -1.70 (ДМФ)* [241]
	1.20 (ДМФ)*	-0.22, -1.03, -1.65(ДМФ) *		
CoTPP	0.80, 0.96 1.20 (ДМФ)	-0.84, -1.97 (ДМФ)	0.78, 0.97, 1.16 (ДМФ) * [167]	-0.85, -1.92 (ДМФ) * [167]
	0.83, 0.98 1.19 (ДМФ)	-0.85, -2,00 (ДМФ) *		
CoTMPP	0.95, 1.12 1.33 (ДМФ)	-0.85, -2,05 (ДМФ)	Данных нет	
Co(TPP)Cl	0.89, 1.13 (ДМФ)	-0.30, -0.79 -1.90 (ДМФ)	0.90, 1.15 (ДМФ) [167]	-0.25, -0.77, -1.88 (ДМФ) *[167]
NiTPP	1.13 (ДХБ)	-1.25, -1.76 (ДХБ)	1.15 (ДМФ) * [147]	-1.19, -1.73 (ДМФ) *
RuTPP(CO)	0.98, 1.39 (CH ₂ Cl ₂)	-1.39, -1.73 (CH ₂ Cl ₂)	0.87, 1.43 (ДМФ) * [242]	-1.59, -2,08 (ДМФ) *
RuTMP(CO)	0.75, 1.20 (CH ₂ Cl ₂)	-1.59 (CH ₂ Cl ₂)	Данных нет	
RuOEP(CO)	0.97 1.42 (CH ₃ CN- PhCH ₃)	-1.82 (CH ₃ CN- PhCH ₃)	Данных нет	
(dmgH) ₂ CoPy ₂	1.22	-1.08, -2.10 (CH ₃ CN)	1.20	-1.17, -2.19 [192] (CH ₃ CN)
(dmgH) ₂ CoPyCl	0.89	-0.68, -1.10, -1.96 (CH ₃ CN)		-0.67, -1.14, -2.42, -3.06 [243]

(MeO-Pic) ₂ Co	0.90	-1.20, -1.96 (CH ₃ CN)	0.82	-1.27, -1.93 [171] (CH ₃ CN)
(Me-Pic) ₂ Co	1.30	-1.28, -1.80 (CH ₃ CN)	1.33	-1.27, -1.78 [171] (CH ₃ CN)
(MeO-Pic) ₂ Ni	1.26	-1.38, -2.02 (CH ₃ CN)	1.26	-1.32, -1.97 [171] (CH ₃ CN)

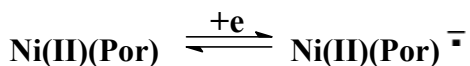
* - данные получены на Pt электроде

Значения потенциалов окисления и восстановления комплексов CoTMPP, RuTPP(CO), RuTMP(CO) и RuOEP(CO) были получены нами впервые.

Первая стадия восстановления всех исследованных хелатных и порфириновых комплексов Fe, Co, Ni и Ru протекает с участием орбиталей, локализованных на металле. Исключением являются лишь порфириновые комплексы никеля (II), для которых, в отличие от α-тиопиколинамидных комплексов, d⁸- конфигурация Ni(II) настолько устойчива, что все электронные изменения как при окислении, так и при восстановлении, происходят с участием π-системы порфиринового кольца [147]:

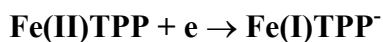
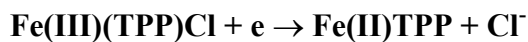


в случае порфирина Ni(II)



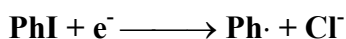
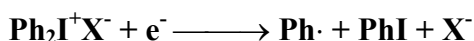
Исходя из данных ЦВА, потенциалы редокс-перехода Co(II)/Co(III) лежат в области -0.6 ÷ -0.7 В, а Co(II)/Co(I) в интервале от -0.84 (для CoTPP) до -1.28 В ((Me-Pic)₂Co) (отн. Ag/AgCl/KCl). Для α-тиопиколинамидного комплекса Ni(II) редокс-переход Ni(II)/N(I) наблюдается при потенциале -1.38 В. (см. табл. 8).

На ЦВА Fe(III)(TPP)Cl можно наблюдать три волны восстановления (-0.27, В -1.04, В -1.68 В, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl;), что согласуется с литературными данными [244]. При этом первые две волны восстановления отвечают процессам, включающим орбитали, локализованные на атоме железа:



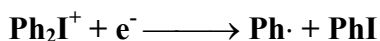
3.2.2 Электрохимические свойства солей дифенилиодония.

Восстановление солей дифенилиодония протекает ступенчато [245].



Первый необратимый пик восстановления наблюдается при потенциале -0.6 В (отн. Ag/AgCl/KCl). Судьба первоначально образующихся фенильных радикалов во многом определяется составом раствора. Наличие в реакционной смеси соединений, способных быстро реагировать с фенильными радикалами, существенно уменьшает вклад процессов их дальнейшего восстановления на электроде и отрыва атома водорода от растворителя. При потенциале -2.02 В (отн. Ag/AgCl/KCl) наблюдается второй необратимый пик, соответствующий восстановлению йодбензола.

Таким образом, если в реакционной смеси, содержащей хелатные или макроциклические парамагнитные, легко реагирующие с радикалами, комплексы присутствует соль дифенилиодония, то ее одноэлектронное восстановление может инициировать реакцию арилирования, например, по следующей схеме:



3.2.3 Свойства макроциклических и хелатных комплексов, содержащих σ -связь М-С.

Возможность синтеза макроциклических и хелатных комплексов, содержащих σ -связь металл-арил, во многом определяется их устойчивостью.

Например, металлоорганические комплексы со связью Ni(III)-C кинетически неустойчивы и легко диссоциируют по связи металл-углерод ($\text{Ni(III)-R} \rightarrow \text{Ni(II)} + \text{R}^\cdot$). Стабильность таких соединений сильно зависит от природы полидентатных лигандов, связанных с металлом (см., например, [246] и цитируемую там литературу). Например, анионный лиганд $[2,6-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]^-$ очень эффективно стабилизирует металлоорганические соединения Ni(III) [247-249] и сильно понижает редокс-потенциал пары Ni(II)/Ni(III) [250]. Образование малостабильных соединений со связью Ni(III)-C в качестве интермедиатов в металлокомплексном катализе и биологии постулируется авторами во многих работах [246; 251-256] например, в реакции электрокаталитического арилирования белого фосфора бипиридинскими комплексами никеля [257; 258]. Приведенные ниже данные показывают, что комплекс со связью Ni(III)-Ph, полученный из α -тиопиколинамидных комплексов, достаточно устойчив.

Алкильная или арильная группа, введенная, например, в порфириновый комплекс, играет роль лиганда сильного поля (карбанион) и приводит к увеличению энергии $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2} - орбиталей металла. Данные ПМР [259] свидетельствуют о том, что перенос заряда от металла к органическому лиганду довольно значителен. При образовании σ -связи М-С происходит смещение Q- полосы в длинноволновую область. Чем более сильным донором является алкильная или арильная группа, тем, как правило, слабее σ -связь М-С. Орбитали d_{xz} и d_{yz} иона металла и e_g НСМО порфиринового лиганда совпадают по симметрии и эффективно перекрываются. Это приводит к резкому увеличению энергии d_{z^2} -орбитали в арилированном комплексе [259]. Вследствие этого резко уменьшается

энергия ионизации и высшие степени окисления металла становятся более доступны.

Введение σ -связи М-С в порфириновый комплекс часто приводит к появлению необычных свойств. Например, комплекс TPPFePh принято относить к низкоспиновым 5-ти координационным производным Fe(III) [151]. В то же время было показано [151], что для комплексов этого типа возможно существование равновесия спиновых состояний, которое зависит от растворителя, температуры и даже способа получения.

Порфириновые комплексы Fe(III) , содержащие σ -связь Fe-C , как правило, малоустойчивы, особенно в присутствии следов кислорода [259], и легко могут служить источником свободных радикалов. Например, комплекс, содержащий связь Fe- алкил , легко обменивает алкильные лиганды, если в растворе присутствует алкилгалогенид [259].

Алкильные и арильные производные порфиринов Ru(III) несколько более устойчивы, однако относительная устойчивость окислительного состояния Ru(IV) (см. выше) приводит к тому, что возможно также образование комплексов Ru(IV) , содержащих две алкильные или арильные группы. Энергии связей C-M для $(\text{OEP})\text{RuPh}_2$ и $(\text{OEP})\text{RuEt}_2$ составляют 124 и 91 кДж/моль, соответственно [156]. Это согласуется со сделанным ранее наблюдением, что комплекс $(\text{OEP})\text{RuPhMe}$ полностью разлагается с образованием $(\text{OEP})\text{RuPh}$ в течение нескольких недель [156].

Порфириновые и хелатные комплексы Co(III) , содержащие σ -связь $\text{Co-C}(\text{sp}^3 \text{ и } \text{sp}^2)$ гораздо более устойчивы, чем соответствующие порфирины Fe(III) [259;260]. Например, арильные и алкильные комплексы Co(III) восстанавливаются при значительно более катодных потенциалах, чем их предшественники - комплексы Co(II) , [261] не содержащие связь Co-C , и при получении этих соединений посредством электролиза при контролируемом потенциале нет опасности последующего деструктивного восстановления продукта реакции. В литературе также имеются данные об образовании комплексов Co(IV) с двумя аксиальными σ -связанными C -содержащими лигандами [259].

3.2.4 Электрохимически активируемые реакции арилирования с использованием солей дифенилйодония.

Из обсуждаемых в предыдущей главе данных следует, что наиболее легко должно протекать арилирование порфириновых комплексов Co и Ru. Арилирование комплексов Fe также возможно, однако следует избегать присутствия следов кислорода для предотвращения последующей деструкции продукта реакции. В случае комплексов Ni продукт арилирования может быть неустойчив, однако его можно попытаться зафиксировать в шкале времени метода циклической вольтамперометрии.

3.2.4.1 Электрохимическое арилирование порфириновых и хелатных комплексов Co(II).

На ЦВА растворов всех исследованных нами комплексов Co(II) (порфириновый, диметилглиоксиматный или α -тиопиколинамидный) и $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ уже при первом сканировании появляется пик в области потенциалов, соответствующей восстановлению продуктов арилирования изучаемых соединений. Для диметилглиоксиматных или α -тиопиколинамидных комплексов эта область располагается в пределах -1.5 - -1.7 В [192], для арилированных порфиринов- в районе -1.35 В (отн. Ag/AgCl/KCl) [154].

Это хорошо видно из рис. 26, на котором представлены ЦВА исходного CoTMPP - а, и его смеси с борфторидом дифенилйодония - б. На ЦВА смеси кроме пиков восстановления иона йодония (-0.6 В) и CoTMPP (-0.85 В и -1.95 В) появляется новый пик, при потенциале -1.35 В. Это говорит о том, что как только потенциал электрода достигает значения -0.6 В, в приэлектродном слое начинают генерироваться фенильные радикалы, которые далее легко вступают в реакцию с парамагнитным CoTMPP. Новый пик очевидно соответствует продукту реакции Co(TMPP)Ph , так как его потенциал соответствует значению, описанному в литературе для близкого по строению Co(TPP)Ph [154;155].

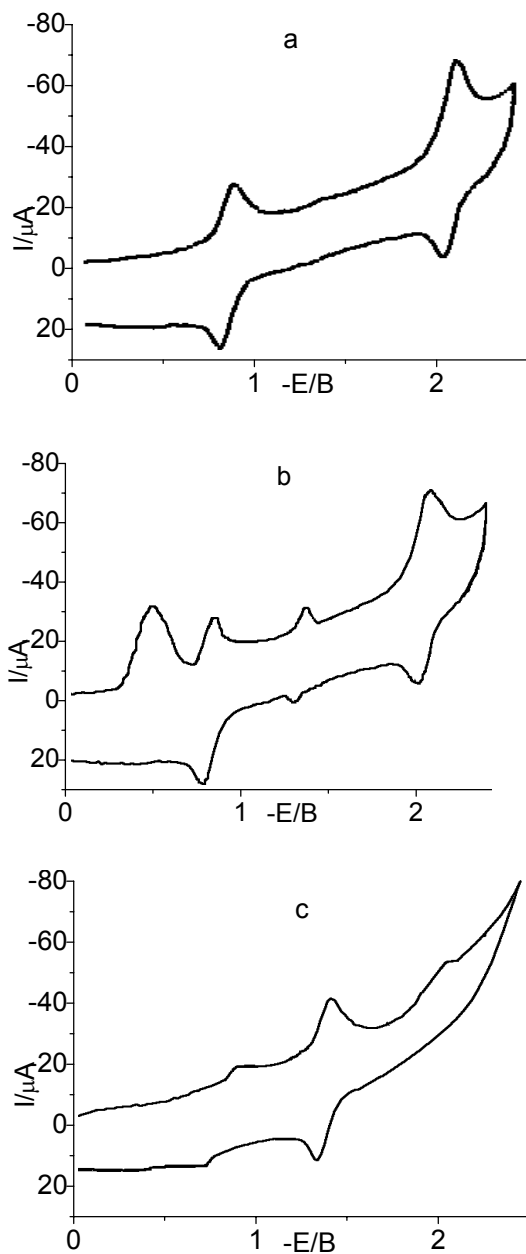


Рис. 26. ЦВА исходного CoTMPP - а, смеси CoTMPP - борфторид дифенийодония (1:1)– б и реакционной смеси после проведения электролиза - с; ($C = 3 \cdot 10^{-4}$ М, ДМФ, ПАН, отн Ag/AgCl/KCl, 200 мВ/с)

Для наработки Co(TMPP)Ph был проведен препаративный электролиз в ячейке с разделенным анодным и катодным пространством. В качестве материала рабочего электрода использовали проводящий материал с высокой удельной поверхностью - углеродную ткань, поскольку платиновый электрод быстро пассивируется. При этом нами специально показано, что потенциалы восстановления исходных соединений мало зависят от

изменения материала рабочего электрода с платины на графит.

Из литературы [262;263] известно, что фенильные радикалы, генерируемые при электрохимическом восстановлении солей диазония, способны адсорбироваться на поверхности различных углеродных материалов, тем самым модифицируя их. На этом основано создание ряда сенсорных графитовых электродов [262]. Однако в нашем случае, при использовании солей дифенилйодония, хотя аналогичная адсорбция также имеет место (о чем свидетельствуют низкие выходы по току даже в присутствии медиаторов, см. ниже), эффективность процесса арилирования металлокомплексов все равно оказывается выше, чем на при проведении электролиза на платине.

Препаративный электролиз смеси CoTMPP и Ph_2IBF_4 (1:1), проведенный при потенциале, соответствующем площадке предельного тока восстановления иона дифенилйодония (-0.6 В), приводит к появлению в растворе соединения, характеризующегося катодным пиком в той же области потенциалов -1.35 В, которая соответствует PhCoTMPP [154;155].

В случае диметилглиоксиматных и α -тиопиколинамидных комплексов Co(II) наблюдается аналогичная картина. ЦВА исходных соединений и продуктов препаративного электролиза смеси соли дифенилйодония и $(\text{dmgH})_2\text{CoPy}_2$ представлены на рис. 27. После проведения электролиза наблюдается четкий пик в области потенциалов $-1.5 \div -1.7$ В (отн. Ag/AgCl/KCl.), что характерно для хелатных комплексов Co , содержащих σ -связь Co-C [192].

В реакцию можно вводить также соли дифенилйодония с различными заместителями в бензольном кольце. Например, в результате препаративного электролиза смеси $(p\text{-}t\text{-BuC}_6\text{H}_4)_2\text{IBF}_4$ с диметилглиоксиматным комплексом Co образуется соответствующее арильное производное, потенциал восстановления которого немного смещен в катодную область по сравнению с $\text{PhCo(dmgH)}_2\text{Py}$ (см. табл. 8). Такое смещение связано с донорными свойствами трет-бутильной группы, приводящими к увеличению электронной плотности на атоме кобальта, и, следовательно, к увеличению потенциала восстановления.

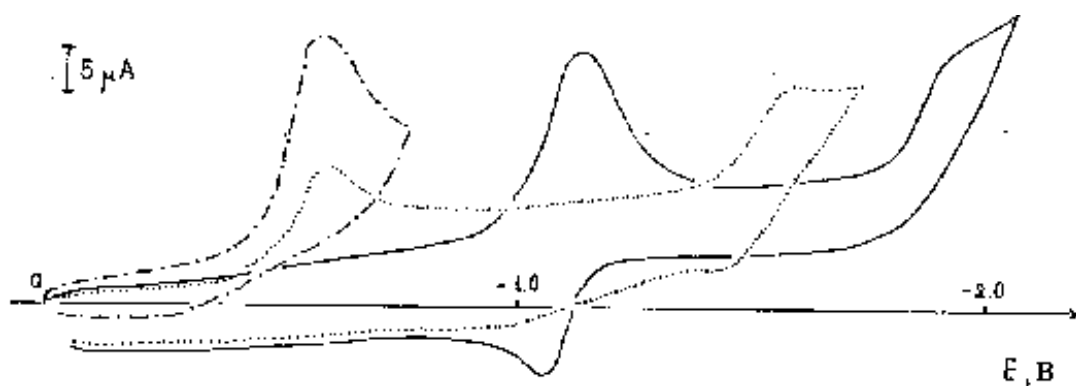


Рис. 27. ЦВА а) Ph_2IBF_4 ($4 \cdot 10^{-4}$) (-----) б) $(\text{dmgH})_2\text{CoPy}_2$ ($2 \cdot 10^{-4}$) (—) в) раствор $(\text{dmgH})_2\text{CoPy}_2$ и Ph_2IBF_4 после препаративного электролиза при потенциале -0.6 В (.....) (Pt, CH_3CN , 0.05 моль/л Bu_4NBF_4 , 200 мВ/с отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$)

Исследование смеси, полученной после примерно 50% конверсии исходного CoTMPP , методом электронной спектроскопии показало, что в спектре продуктов электролиза кроме полосы Core при 417 нм, соответствующей исходному CoTMPP , имеется вторая полоса Core при 433 нм. Q-полосы в видимой части спектра для комплекса $\text{Co}(\text{TMPP})\text{Ph}$ также смещены в длинноволновую область по сравнению с исходным CoTMPP (см. рис. 28.а). Если электролиз прошел полностью, то полоса Core, соответствующая исходному CoTMPP , полностью исчезает (рис. 28.с) и наблюдается только полоса при 433 нм, соответствующая продукту реакции. Исследование продуктов электролиза смеси CoTMPP и Ph_2IBF_4 (1:1) (которой соответствует спектр, представленный на рис. 28), методом ЦВА, показало, что в растворе присутствует непрореагировавший CoTMPP , а Ph_2IBF_4 израсходован полностью. Это говорит о том, что борфторид дифенилийодония в ходе электролиза восстанавливается практически нацело, однако часть образующихся фенильных радикалов не успевает прореагировать с кобальтпорфирином и вступает в различные побочные процессы, главным образом, дальнейшего восстановления и адсорбции. Следовательно, если мы хотим добиться полной конверсии исходного металлокомплекса, необходимо брать избыток соли дифенилийодония.

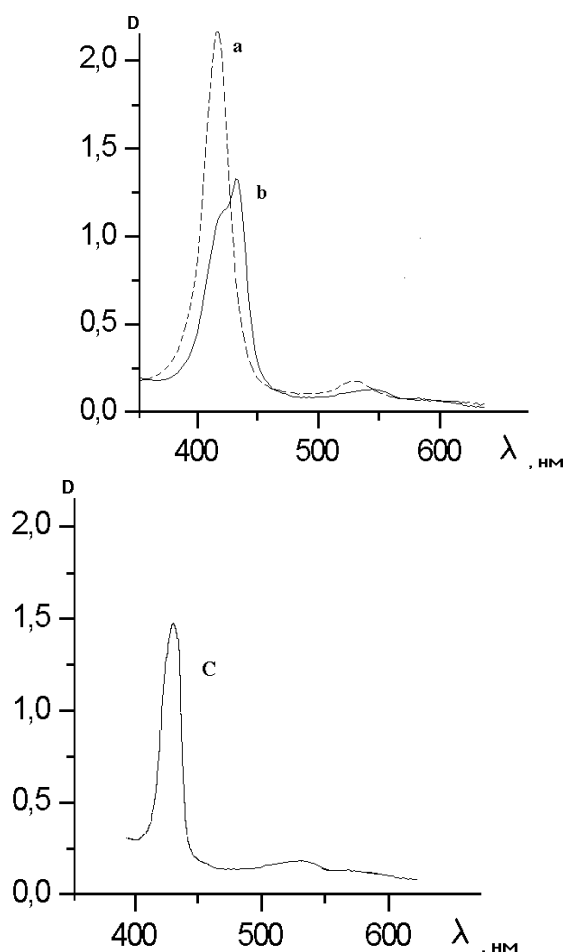
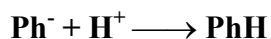
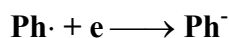


Рис. 28. Спектры поглощения смеси $\text{CoTMPP} + \text{Ph}_2\text{IBF}_4$. а) до электролиза б) для случая приблизительно 50% конверсии исходного CoTMPP в) после окончания электролиза.

На основании сравнения интенсивностей полос Соре в спектрах поглощения продуктов электролиза и исходного металлокомплекса был оценен выход по веществу. Выход по току вычисляли как отношение количества электричества, теоретически необходимого для получения данного количества продукта, к реально затраченному в ходе электролиза. Последнее рассчитывали посредством измерения площади под кривой электролиза (зависимость тока электролиза от времени). Оказалось, что максимальный выход по веществу (35%) удастся получить при проведении электролиза в течение 85 минут.

Выход по току при этом составляет всего 15%. Дальнейшее увеличение времени электролиза приводит к резкому снижению выхода по веществу, что, по-видимому, связано с протеканием побочных деструктивных процессов.

Низкие значения выходов по току и по веществу обусловлены главным образом тем, что велик вклад процессов адсорбции и дальнейшего восстановления фенильных радикалов на катоде:

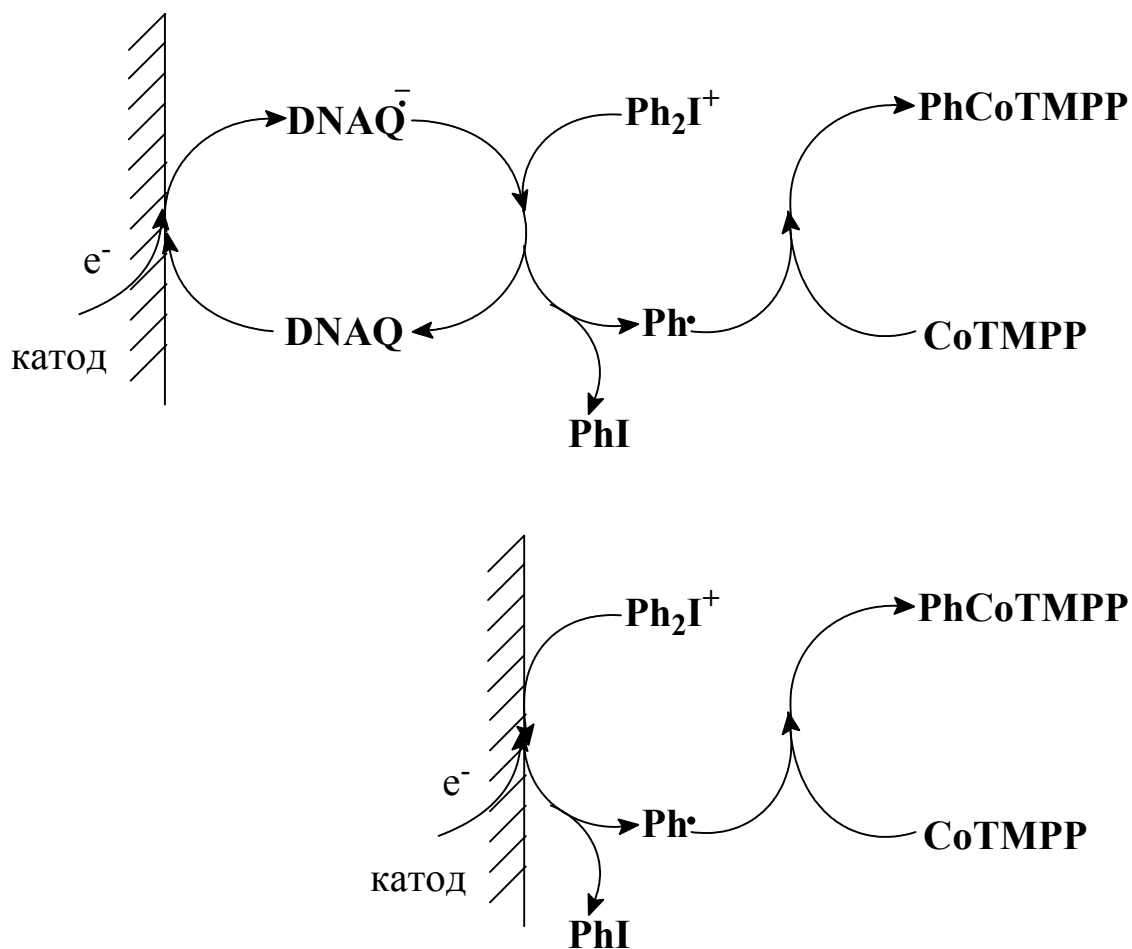


Этому способствует относительно высокое значение потенциала, при котором проводили электролиз (от -0.6 до -0.8 В). Кроме того, оно близко к потенциалу восстановления самого CoTMPP (-0.85В), что повышает вероятность частичной деструкции исходного комплекса и также могло негативно сказаться на протекании целевой реакции.

3.2.4.2 Использование медиаторов для проведения реакции электрохимического арилирования.

Таким образом, возникает задача понижения абсолютного значения потенциала электролиза. Одним из способов решения этой проблемы является использование метода гомогенного редокс-катализа. Его суть заключается во введении в систему обратимой редокс-пары (медиатора), снижающего потенциал, при котором протекает реакция, и удаляющего реакцию от электрода (схема. 5), что приводит к уменьшению вклада побочных деструктивных процессов и дальнейшего восстановления фенильных радикалов на электроде. При потенциале восстановления медиатора происходит генерация его восстановленной формы, которая затем реагирует с ионом Ph_2I^+ . При этом фенильные радикалы образуются не только в приэлектродном слое, а в объеме раствора, окружающего электрод. Схема реакции электрохимического арилирования CoTMPP с помощью соли дифенилйодония в присутствии и в отсутствии медиатора (DNAQ) может быть представлена следующим образом:

Схема 5.



Таким образом, задача сводилась к поиску вещества, способного при небольшом катодном потенциале обратимо восстанавливаться и легко передавать электрон соли дифенилийодония. К числу объектов, удовлетворяющих этим требованиям, можно отнести, например, хиноны, содержащие электроноакцепторные заместители. Нами было изучено несколько таких соединений, формулы которых представлены ниже:

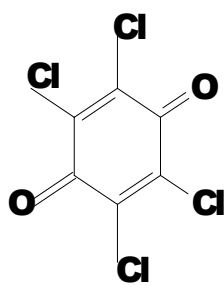
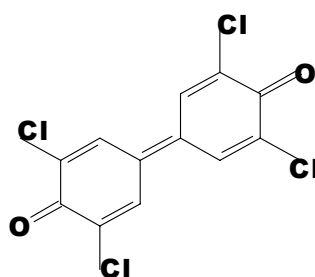
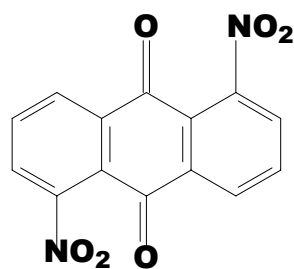
тетрахлор-пара-
бензохинон (хлоранил)2,2',6,6'-тетрахлор-пара-
дифенохинон (TCDQ)1,5-динитроантрахинон-9,10
(DNAQ)

Таблица 9. Исследование электрохимических свойств и эффективности возможных медиаторов ($C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, Pt, ацетонитрил, фон $0.05 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$, отн. Ag/AgCl/KCl , 200 мВ/с).

Вещество или смесь.	E^p , В	$E(\text{Ph}_2\text{I}^+) - E(A)$, В	I_a/I_c
Хлоранил	+0.01	0.63	0.887
Хлоранил + $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^- (1:1)$	+0.01; -0.62		0.362
DNAQ	-0.45; -0.92; -1.23	0.17	0.947
$\text{DNAQ} + \text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^- (1:1)$	-0.45; -1.07; -1.46		0.111
TCDQ	-0.09; +0.30	0.53	0.625
$\text{TCDQ} + \text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^- (1:1)$	-0.09; +0.30; -0.62		0.625

В табл. 9, наряду с электрохимическими характеристиками исследованных хинонов, представлены данные ЦВА этих соединений в присутствии эквимольного количества борфторида дифенилйодония, а также отношения высот обратных и прямых пиков восстановления медиаторов в отсутствии соли йодония и после её добавления. Снижение последней величины, то есть уменьшение обратимости пика медиатора, является критерием эффективности редокс-катализа. В соответствии с этим наиболее подходящим медиатором оказался 1,5-динитроантрахинон-9,10 (DNAQ). Для него ток пика реокисления восстановленной формы падает наиболее резко при добавлении йодониевой соли. При этом пик восстановления последней в области -0.6 В практически не наблюдается.

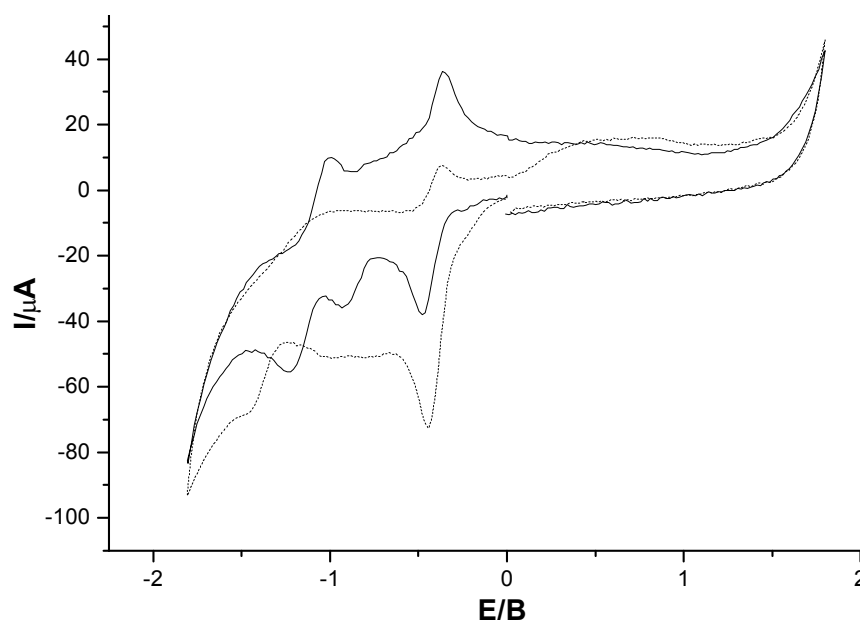


Рис. 29. ЦВА DNAQ в присутствии (·····) и отсутствии Ph_2IBF_4 (—) (ДМФ, ПАН, отн $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$, 200 мВ/с)

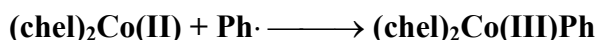
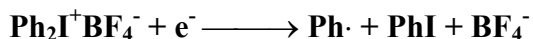
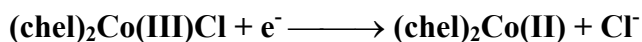
Проведение электрохимического арилирования CoTMPP “йодониевым методом” по вышеописанной схеме в присутствии эквимольного количества медиатора позволило значительно повысить выходы по веществу и по току. Выход по току составил 20%, по веществу – 62% (табл. 10).

Таблица 10. Выход по току и по веществу для реакции электрохимического арилирования CoTMPP с помощью борфторида дифенилйодония в ДМФ.

Время электролиза, мин	Выход по веществу, %		Выход по току, %	
	Без медиатора	В присутствии медиатора	Без медиатора	В присутствии медиатора
50	10	30	5	6
67	12	38	6	9
85	35	62	15	20

3.2.4.3 Электрохимически активируемые реакции арилирования комплексов Co(III).

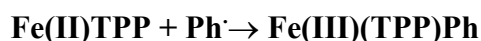
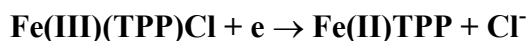
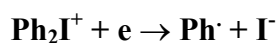
В рассмотренную выше реакцию арилирования можно вводить не только комплексы Co(II), но и комплексы Co(III), которые, как правило, более устойчивы и более доступны. Однако в этом случае необходима электрохимическая активация обоих участников реакции, т. е. генерирование арильных радикалов из соли дифенилиодония и превращение комплекса Co(III) в парамагнитный комплекс Co(II). При этом значение контролируемого потенциала электролиза практически не изменится. Это связано с тем, что редокс-переход Co(III)/Co(II) для большинства комплексов происходит в области потенциалов -0.4 - -0.8 В (отн Ag/AgCl/KCl.), то есть очень близок к потенциалу восстановления дифенилиодониевых солей. Поэтому, задав нужные значения потенциала, можно одновременно генерировать оба реагента - Ph· и комплекс Co(II), которые затем реагируют между собой *in situ*.



Исследования, проведенные нами с диметилглиоксиматными и порфириновыми комплексами Co(II) и Co(III), показали, что в обоих случаях получается один и тот же продукт арилирования (см. табл. 11).

3.2.4.4 Электрохимическое арилирование порфириновых комплексов Fe(III).

С использованием описанного выше «йодониевого метода» проведено арилирование тетрафенилпорфирина железа (III) - Fe(TPP)Cl.



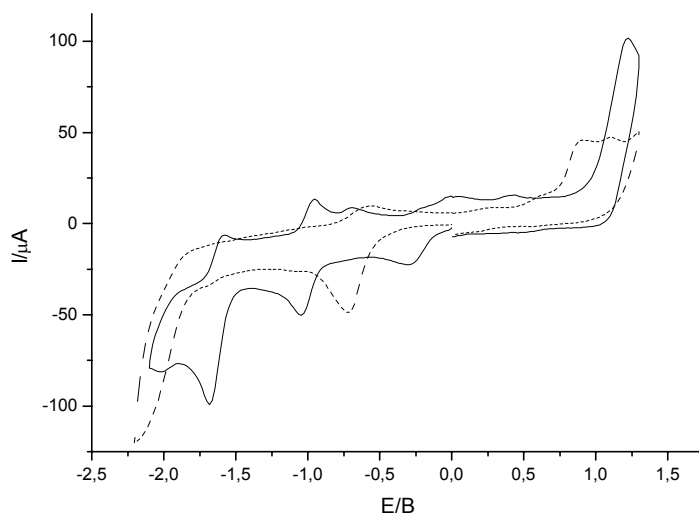


Рис. 30. ЦВА исходного Fe(TPP)Cl (----) и раствора Fe(TPP)Cl и Ph_2IBF_4 после препаративного электролиза смеси при потенциале -0.6 В (—); ($C = 3 \cdot 10^{-4}$ М, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl , 200 мВ/с)

На ЦВА исходного комплекса Fe(TPP)Cl можно наблюдать три волны восстановления (-0.27 В - 1.04 В - 1.68 В, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl), что согласуется с литературными данными [244]. Нами было обнаружено, что введение в систему эквимольного количества борфторида дифенилйодония приводит к появлению на ЦВА кроме пика восстановления иона дифенилйодония (-0.6 В) нового пика при потенциале -0.72 В, который соответствует продукту взаимодействия фенильных радикалов, образующихся в приэлектродном слое, с исходным металлокомплексом. Значение потенциала совпадает с данными для Fe(TPP)Ph , полученными в работе [13].

Препаративный электролиз смеси при потенциале восстановления иодониевой соли привел к практически полному исчезновению на ЦВА пика дифенилйодония а также исходного Fe(TPP)Cl . При -0.72 В наблюдался достаточно интенсивный обратимый пик, соответствующий продукту реакции – Fe(TPP)Ph .

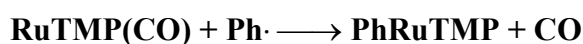
В спектре поглощения реакционной смеси в УФ и видимой области после проведения электролиза, полоса Соре наблюдается при 422 нм, т.е. смещена в длинноволновую область по сравнению с исходным металлокомплексом. Q-полосы также смещаются в длинноволновую область. Аналогичная тенденция наблюдалась в работе [13].

3.2.4.5 Электрохимическое арилирование порфириновых комплексов Ru(II).

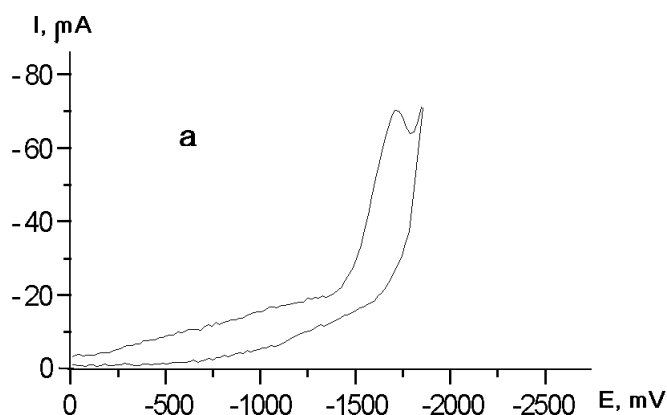
В литературе отсутствуют данные о возможности синтеза порфириновых комплексов Ru, содержащих σ -связь металл-арил, электрохимическим путем.

Порфириновые комплексы Ru (II) как правило, образуют низкоспиновые комплексы, однако введение лигандов сильного поля может привести к достижению высокоспинового состояния. Так, порфириновые комплексы рутения, в которых аксиальными лигандами служат молекулы CO, парамагнитны [42;145;242].

Нами были получены доказательства того, что реакция электрохимического арилирования под действием борфторида дифенилйодония действительно протекает. Такой вывод был сделан на основании сравнения циклических вольтамперограмм RuTMP(CO) и его смеси с борфторидом дифенилйодония (1:1). Из рис. 31 видно, что на ЦВА смеси (b) кроме пиков восстановления исходного RuTMP(CO) (-1.59 В) и иона дифенилйодония (-0.6 В) появляется новый пик при потенциале -1.36 В, который соответствует продукту арилирования рутенийпорфирина [156].



Спектральное исследование раствора, полученного после препаративного электролиза, показало наличие интенсивной полосы Core в области 394 нм, что соответствует литературным данным для PhRuTMP [156]. Комплексы RuTPP(CO) и RuOEP(CO) ведут себя аналогично.



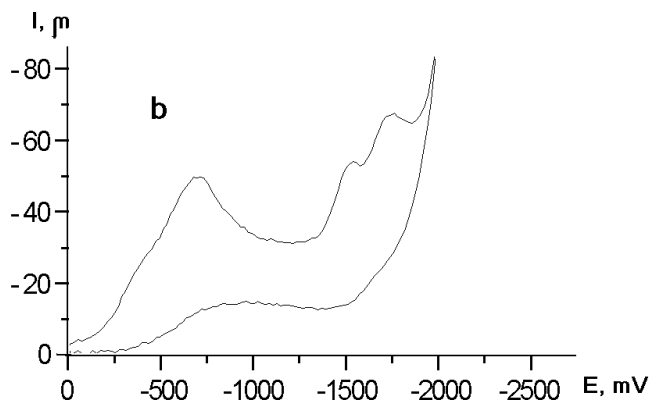
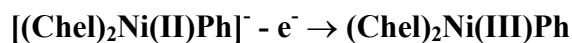
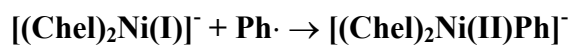
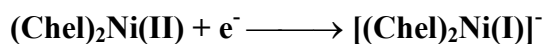
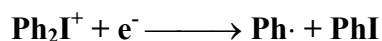


Рис. 31. ЦВА RuTMP(CO) - а, смеси RuTMP(CO) - борфторид дифенилодония (1:1)– б (ДМФ, ПАН, отн Ag/AgCl/KCl, 200 мВ/с).

3.2.4.6 Электрохимическое арилирование порфириновых и хелатных комплексов Ni(II).

Арилирование никелевого комплекса (MeO-Pic)₂Ni протекает только при потенциале первой волны его восстановления (-1.38 В), т.к. в реакцию с фенильными радикалами может вступать только парамагнитный комплекс Ni(I), а исходный диамагнитный комплекс Ni(II), в отличие от соединений Co(II), которые парамагнитны, реагирует очень медленно. При preparativном электролизе смеси борфторида дифенилодония и (MeO-Pic)₂Ni при потенциале первой волны восстановления Ph₂IBF₄ продукт арилирования не образуется.

При проведении preparativного электролиза (MeO-Pic)₂Ni в присутствии Ph₂IBF₄, при потенциале -1.38 В в растворе образовалось соединение, характеризующееся потенциалом восстановления, равным -1.66 В, что соответствует продукту арилирования данного комплекса (MeO-Pic)₂NiPh. Реакция протекает по следующей схеме:



Также нами была предпринята попытка электрохимического арилирования порфириновых комплексов никеля с помощью солей дифенилйодония. Как было описано выше (раздел 3.2.1), активация никельпорфиринов, т.е. электрохимическое восстановление с образованием парамагнитных комплексов Ni (I), затруднена, так как восстановление протекает при достаточно высоких катодных потенциалах и идет по лиганду.

Исследование ЦВА исходного NiTPP и его смеси с Ph₂IBF₄ показало, что добавление в систему эквимольного количества борфторида дифенилйодония не приводит к появлению новых пиков. На ЦВА имеются лишь пики исходного NiTPP и пик восстановления иона дифенилйодония при -0.6 В. Препаративный электролиз при потенциале -1.3 В привел к исчезновению на ЦВА пика дифенилйодония, однако волны восстановления исходного комплекса остались практически без изменения.

Полосы поглощения в УФ и видимом спектре для реакционной смеси после электролиза также совпали с данными для исходного металлопорфирина.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что реакция электрохимического арилирования порфириновых комплексов Ni с помощью солей дифенилйодония в наших условиях не идет. Видимо это связано с тем, что восстановление никельпорфирина протекает по лиганду, и парамагнитный комплекс Ni (I) не генерируется, в отличие от реакции с участием α-тиопиколинамидного комплекса Ni (II).

Для подтверждения того, что при электрохимическом арилировании хелатных комплексов происходит образование σ-связи углерод-металл, а не продукта арилирования лиганда, нами был проведен препаративный электролиз смеси свободного лиганда, входящего в состав комплексов (MeO-Pic)₂Ni и (MeO-Pic)₂Co, и борфторида дифенилйодония. Электролиз смеси, проведенный при потенциале восстановления соли йодония, приводит к образованию соединения, восстанавливающегося при потенциалах, на 120 мВ менее катодных, чем продукт арилирования соответствующего металлокомплекса, например (MeO-Pic)₂Co. Это свидетельствует о том, что при арилировании хелатного комплекса происходит образование σ-связи углерод-металл, а не арилирование

лиганда. Кроме того, если бы арилирование комплекса $(\text{MeO-Pic})_2\text{Co}$ протекало по атому серы, то продуктом реакции был бы комплекс Co(I) , восстановление которого должно протекать при гораздо более катодных потенциалах (около -2.0 В отн. Ag/AgCl/KCl .), что на самом деле не наблюдается.

При проведении электрохимического арилирования в принципе возможно образование комплексов, арилированных по атому азота. К образованию таких соединений склонны как порфириновые, так и N-содержащие хелатные комплексы [166;222-225]. Однако, такие соединения, как правило, образуются только в окислительных условиях, например под действием кислорода [224] или при электрохимическом окислении, например в работе [166] N-этил тетрафенилпорфирин Co(II) получают окислением Co(THPP)Et при потенциале $+1.08$ В.

Кроме того, спектральные и электрохимические характеристики продуктов миграции арильного фрагмента к атому азота координационного кольца сильно отличаются от значений, характерных для соединений со связью металл-арил [225]. Поскольку в нашем случае характеристики близки к значениям, характерным для соединений со связью М-С, это позволяет сделать вывод, что в нашем случае арилирование по лиганду не происходит.

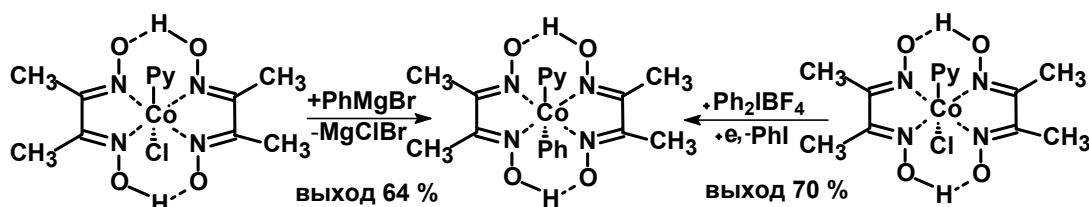
Таблица 11. Потенциалы пиков восстановления продуктов арилирования хелатных и макроциклических комплексов Fe, Co, Ni и Ru, полученных в результате препаративного электролиза а также солей дифенилйодония (ПАН, 0.05 М Bu₄NBF₄, отн. Ag/AgCl/KCl, 200 мВ/с.

Соединение	Экспериментальные данные
	E ^{red} , В
Ph ₂ IBF ₄	-0.60, -2.02
(<i>n</i> - <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄) ₂ IBF ₄	-0.62, -2.06
CoTMPP+ Ph ₂ IBF ₄	-1.35
Co(TPP)Cl + Ph ₂ IBF ₄	-1.30
Fe(TPP)Cl, + Ph ₂ IBF ₄	-0.72
RuTMP(CO) + Ph ₂ IBF ₄	-1.36
(Me-Pic) ₂ Co + Ph ₂ IBF ₄	-1.66
(MeO-Pic) ₂ Co + Ph ₂ IBF ₄	-1.68
(dmgH) ₂ CoPy ₂ (2·10 ⁻⁴ М) + Ph ₂ IBF ₄ (4·10 ⁻⁴ М)	-1.56
(dmgH) ₂ CoPyCl + Ph ₂ IBF ₄	-1.54
(dmgH) ₂ CoPyCl + (<i>n</i> - <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄) ₂ IBF ₄	-1.64
(dmgH) ₂ CoPy ₂ (2·10 ⁻⁴ М) + (<i>n</i> - <i>t</i> -Bu-C ₆ H ₄) ₂ IBF ₄ (4·10 ⁻⁴ М)	-1.62
(MeO-Pic) ₂ Ni + Ph ₂ IBF ₄	-1.66
RuTMP(CO) + Ph ₂ IBF ₄	-1.36

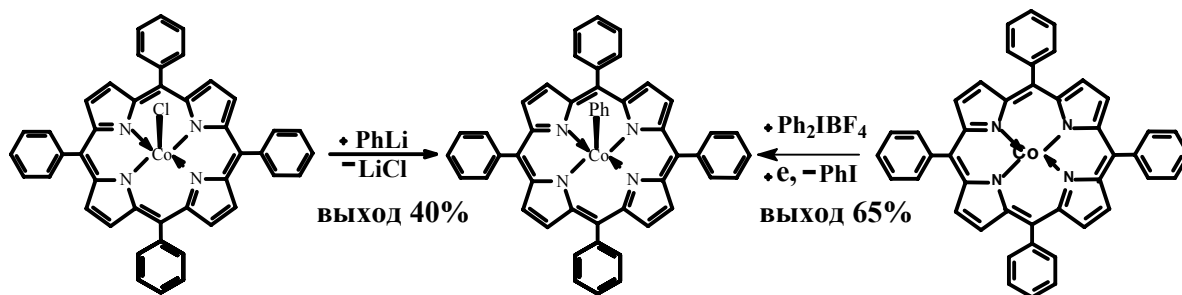
3.2.5 Получение продуктов арилирования макроциклических и хелатных комплексов Fe и Co методом встречного синтеза.

Для дополнительного подтверждения структуры полученных электрохимическим путем соединений и корректности отнесения катодных пиков, наблюдаемых на ЦВА, нами был осуществлен встречный синтез ряда соединений со связью металл-арил.

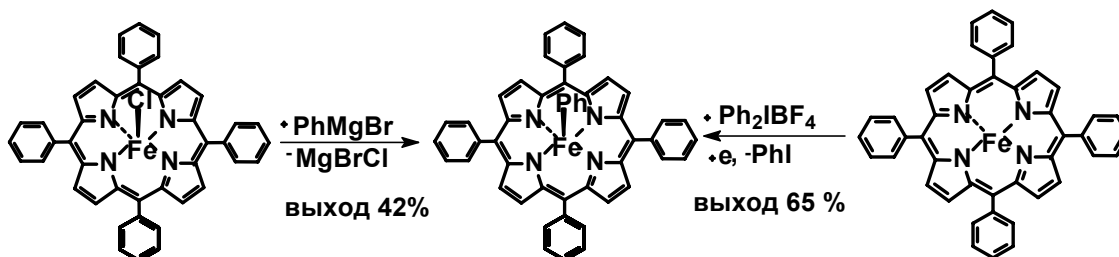
Комплекс $(dmgH)_2PhCoPy$ был синтезирован по известной реакции соответствующего комплекса Co(III) с реактивом Гриньяра [264]:



В случае порфириновых комплексов Co, в качестве объекта для проведения встречного синтеза нами был выбран порфирин Co(III)(TPP)Cl, который вводился в реакцию с фениллитием [154;155].



Комплекс $Fe(TPP)Ph$ был также синтезирован двумя путями: [223].



В табл. 12 приводятся спектральные и электрохимические характеристики ряда комплексов, полученных двумя различными методами, химическим и электрохимическим. Можно видеть, что они практически идентичны и совпадают с литературными данными. Это может служить еще одним доказательством того, что разрабатываемый нами метод электрохимического арилирования позволяет получать порфириновые и хелатные комплексы со связью М-Ph.

Таблица 12. Спектральные и электрохимические характеристики комплексов Co(III)(TPP)Ph и Fe(III)(TPP)Ph полученных электрохимическим и химическим путем:

Вещество	λ_{max} , нм	Потенциалы восстановления, В 0.05M Bu_4NBF_4 , отн. Ag/AgCl/KCl , 200 мВ/с
Co(III)(TPP)Ph , реакция с PhLi	432, (ДМФ)	-1.35 (ПАН, ДМФ)
Co(III)(TPP)Ph , (электрохимическое арилирование)	433, (ДМФ)	-1.35, (ПАН, ДМФ)
Литературные данные для Co(TPP)Ph	415, 530 (CH_2Cl_2)	-1.30 (Pt, ДМСО)
Fe(TPP)Ph , полученный с использованием реактива Гриньяра	422, 530 (ДМФ)	-0.67 (ПАН, ДМФ)
Fe(TPP)Ph , полученный с использованием борфторида дифенилиодония	422, 534 (ДМФ)	-0.72 (ПАН, ДМФ)
Литературные данные для Fe(TPP)Ph	422, 536 (ДМФ)	-0.84 (Pt, ДМФ)

* * *

Таким образом, предложен новый метод электрохимического синтеза макроциклических и хелатных комплексов Co, Ni, Fe и Ru, содержащих σ -связь арил-металл, с использованием в качестве арилирующих агентов солей дифенилйодония.

Ранее в литературе была опубликована только одна работа [13], в которой показана возможность электрохимического арирования железопорфиринов, где в качестве арилирующих агентов использовались галогенбензолы. Электрохимическое арирование порфиринов и N-содержащих хелатных комплексов других переходных металлов ранее не исследовались. Предложенный нами метод электрохимического арирования применим для парамагнитных комплексов различных переходных металлов. Кроме того, использование солей дифенилйодония в качестве арилирующих агентов имеет несомненные преимущества по сравнению с галогенбензолами, так как позволяет провести реакцию при гораздо менее катодном потенциале, что существенно снижает вклад побочных процессов.

Усовершенствованная методика проведения электрохимически активируемого арирования (гомогенный редокс- катализ) позволяет еще дополнительно снизить катодное перенапряжение (потенциал проведения реакции равен -0.45 В отн. Ag/AgCl/KCl) и повысить выход как по веществу, так и по току.

Предложенный нами электрохимический метод синтеза N-содержащих хелатных и макроциклических комплексов переходных металлов, содержащих σ -связь металл-арил имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционным методом синтеза таких соединений с использованием металлоорганических соединений, так как позволяет арилировать комплексы, содержащие функциональные группы, чувствительные к реактиву Гриньяра и другим подобным реагентам.

3.3 Электрохимически активируемые реакции арилирования C_{60} .

С целью более широкого исследования свойств солей дифенилйодония в качестве арилирующих агентов в электрохимических реакциях, мы попробовали применить Ph_2IBF_4 для арилирования фуллеренов, в частности C_{60} . Эта реакция представляет большой интерес как возможный метод введения в фуллереновое ядро арильных фрагментов с различными заместителями в ароматическом ядре открывающий возможности для дальнейшей функционализации C_{60} .

Следует отметить, что реакции электрохимического алкилирования C_{60} изучены достаточно подробно, (см. лит. обзор), тогда как электрохимическое арилирование фуллеренов ранее не исследовалось.

Анионы C_{60}^{n-} ($n=1,2,3$) могут служить как переносчиками электрона [84-86;90], так и нуклеофильными агентами [70], следовательно, можно ожидать осуществления реакций арилирования по различным механизмам. Поэтому для исследования были выбраны объекты, для которых известны как реакции нуклеофильного замещения, так и реакции с переносом электрона (SET): $Ph_2I^+BF_4^-$ и $PhMe_3N^+PF_6^-$.

Исследования реакций анионов C_{60} с указанными выше субстратами проводились следующим образом. Сначала осуществлялось электрохимическое генерирование анионов C_{60}^{n-} ($n=1,2,3$, в зависимости от природы ароматического субстрата), которые затем вводились в реакцию с ареном. Реакционную смесь выдерживали определенное время при комнатной температуре и к раствору добавляли CF_3COOH для нейтрализации анионов. После этого продукты реакции и непрореагировавший C_{60} отделяли от фонового электролита и исследовали масс-спектрометрически. Ниже приведены результаты, полученные для каждого из исследованных аренов.

Табл 13. Состав продуктов реакции ароматических субстратов с анионами C_{60}^{n-} и электрохимическая щель ($G = E_{ArX}^{Red} - E_{C_{60}n/(n-1)-}^0$) между реагентами.

ArX	$-E^{Red}, B$	$C_{60}^{n/(n-1)-}$	G, B	Продукты.
$Ph_2I^+BF_4^-$	0.6	$C_{60}^{-/0}$	0.1	$C_{60}PhH$, $C_{60}Ph_2$, $C_{60}Ph_3H$
$PhN^+Me_3PF_6^-$	2.6	$C_{60}^{-2/-}$	1.86	$C_{60}MeH$, $C_{60}Me_2$, $C_{60}MeBu$.
		$C_{60}^{-3/2-}$	1.48	$C_{60}MeH$, $C_{60}Me_2$, $C_{60}MeBu$.
		$C_{60}^{-4/3-}$	0.90	Продукты полимеризации конденсации, и т.п.

$Ph_2I^+BF_4^-$.

Тетрафторборат дифенилийодония восстанавливается очень легко, электрохимическая щель G между ним и редокс-парой $C_{60}^{\bullet-}/C_{60}^0$ составляет около 100 мВ. (см. табл. 13). При добавлении $Ph_2I^+BF_4^-$ к полученному в результате препаративного электролиза раствору моноаниона $C_{60}^{\bullet-}$ происходит смена окраски раствора с темно-красной на коричневую, что свидетельствует о протекании реакции. Масс-спектрометрический анализ продуктов реакции показал, что основным продуктом реакции является $C_{60}PhH$ ($m/e = 798$), наряду с непрореагировавшим исходным C_{60} .

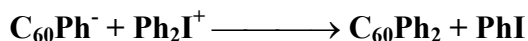
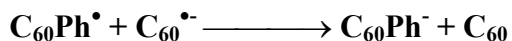
В результате реакции также образуется небольшое количество $C_{60}Ph_2$ ($m/e = 874$) и следы $C_{60}Ph_3H$ ($m/e = 952$).

Возможный путь их образования показан на схеме:

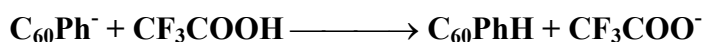
Схема 6.



HSOLV



HSOLV



Ключевой стадией процесса является перенос электрона от $C_{60}^{\bullet-}$ на дифенилийодоний. Образовавшиеся в результате этого фенильный радикал и C_{60} реагируют друг с другом, давая продукт радикального присоединения. Фуллерен,

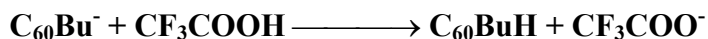
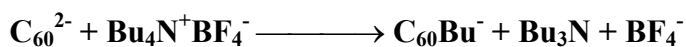
содержащий две фенильных группы, может образоваться как в результате присоединения двух радикалов, так и по пути нуклеофильного замещения, где $C_{60}Ph^-$ выступает в качестве нуклеофила (см. схему 6). Нуклеофильность этой частицы значительно выше, чем $C_{60}^{\bullet-}$ [70], поэтому такой путь исключить нельзя.



$PhN^+Me_3PF_6^-$ интересен тем, что реакции переноса электрона и нуклеофильного замещения протекают с участием различных реакционных центров: в первом случае – по фенильной группе, во втором – по метильной [265]. Таким образом, это соединение может служить тест-реагентом для выяснения механизма реакции. $PhN^+Me_3PF_6^-$ восстанавливается гораздо труднее, чем Ph_2IBF_4 , при потенциале -2.6 В отн. Ag/AgCl (см. табл. 5), поэтому перенос электрона на $PhN^+Me_3PF_6^-$ с моно-, ди- или трианиона фуллерена будет затруднен. В случае тетрааниона

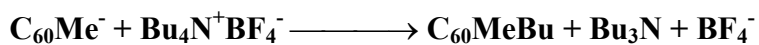
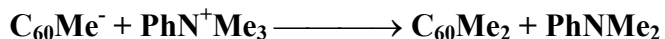
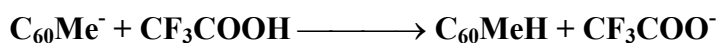
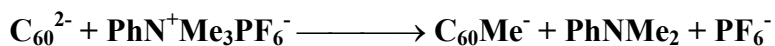
$$G=E^{Red}(PhN^+Me_3PF_6^-) - E_0(C_{60}^{4-/3-}) = 0.9 \text{ В},$$

поэтому, в принципе, перенос электрона возможен. Проведенные нами масс-спектрометрические исследования продуктов реакции ди- и трианионов C_{60} с $PhN^+Me_3PF_6^-$ показали, что в обоих случаях образуются только $C_{60}MeH$, ($m/e=736$), $C_{60}Me_2$ ($m/e=750$) и небольшое количество $C_{60}Me_3H$ ($m/e=766$). Никаких производных C_{60} , содержащих фенильную группу, обнаружено не было. Зато в этих и практически во всех других электрохимически активируемых реакциях с участием анионов C_{60} можно обнаружить небольшое количество $C_{60}BuH$, являющегося продуктом реакции аниона фуллерена с фоновым электролитом, $Bu_4N^+BF_4^-$, который находится в пятисоткратном избытке.



Эти данные говорят о том, что $PhN^+Me_3PF_6^-$ реагирует с C_{60}^{2-} и C_{60}^{3-} по типу нуклеофильного замещения. Соотношение $C_{60}MeH/C_{60}BuH$ в продуктах реакции составляют в среднем 3:1, что объясняется меньшими пространственными препятствиями для реализации S_N2 механизма, и более хорошей уходящей группой в случае с $PhN^+Me_3PF_6^-$. Среди продуктов реакции C_{60}^{2-} также можно обнаружить следовые количества $C_{60}MeBu$.

Последовательность стадий реакций C_{60}^{2-} с $PhN^+Me_3PF_6^-$ выглядит следующим образом:



К сожалению, нам не удалось провести электрохимическую наработку тетрааниона C_{60}^{4-} . Если темно-красный раствор C_{60}^{3-} подвергнуть препаративному электролизу при потенциале -1.7 В (отн. Ag/AgCl/KCl), можно наблюдать, как цвет раствора очень быстро меняется на коричневый. Это связано с тем, что C_{60}^{4-} - крайне реакционноспособная частица, которая является очень сильным основанием и очень легко окисляется. Поэтому, в растворе начинают протекать реакции конденсации, полимеризации и окисления, приводящие к быстрому исчезновению наработанного C_{60}^{4-} .

Таким образом, проведенные исследования показали возможность осуществления электрохимического арилирования фуллеренов с помощью солей дифенилийодония. Это открывает путь к дальнейшей функционализации фуллерена путем введения различных заместителей в бензольное ядро. Кроме того, полученные результаты свидетельствуют о том, что соли дифенилийодония являются весьма перспективными реагентами для электрохимического арилирования различных классов соединений.

4. Экспериментальная часть.

4.1. Приборы и электроды.

Измерения электрохимических потенциалов окисления и восстановления проводились с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, программатора ПР-8 и двухкоординатного регистрирующего прибора ПДА-1 а также с помощью цифрового потенциостата-гальваностата IPC_Win подключенного к персональному компьютеру. Вольтамперограммы снимали на стационарном и вращающемся платиновом электроде с рабочей поверхностью 5.14 мм^2 на фоне $0.05 \text{ М н-Bu}_4\text{NBF}_4$ в безводных органических растворителях (ацетонитрил, толуол, о-дихлорбензол) при 20°C в специальной электрохимической ячейке, представленной на рисунке 32.

Препаративная наработка веществ проводилась с помощью потенциостата П-5827М в специальной электролитической ячейке с разделенным анодным и катодным пространством на платиновом или графитовом электроде на фоне $\text{н-Bu}_4\text{NBF}_4$ в безводных органических растворителях (ацетонитрил, толуол, о-дихлорбензол) при 20°C . Платиновый электрод представлял собой платиновую пластинку площадью 2.29 см^2 , впаянную в стеклянную трубку со шлифом.

В качестве материала для графитовых электродов использовали пиролизированный полиакрилонитрил (ПАН) с удельной поверхностью $12 \text{ м}^2/\text{г}$.

Во всех случаях вспомогательным электродом служила платина, в качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорсеребряный электрод.

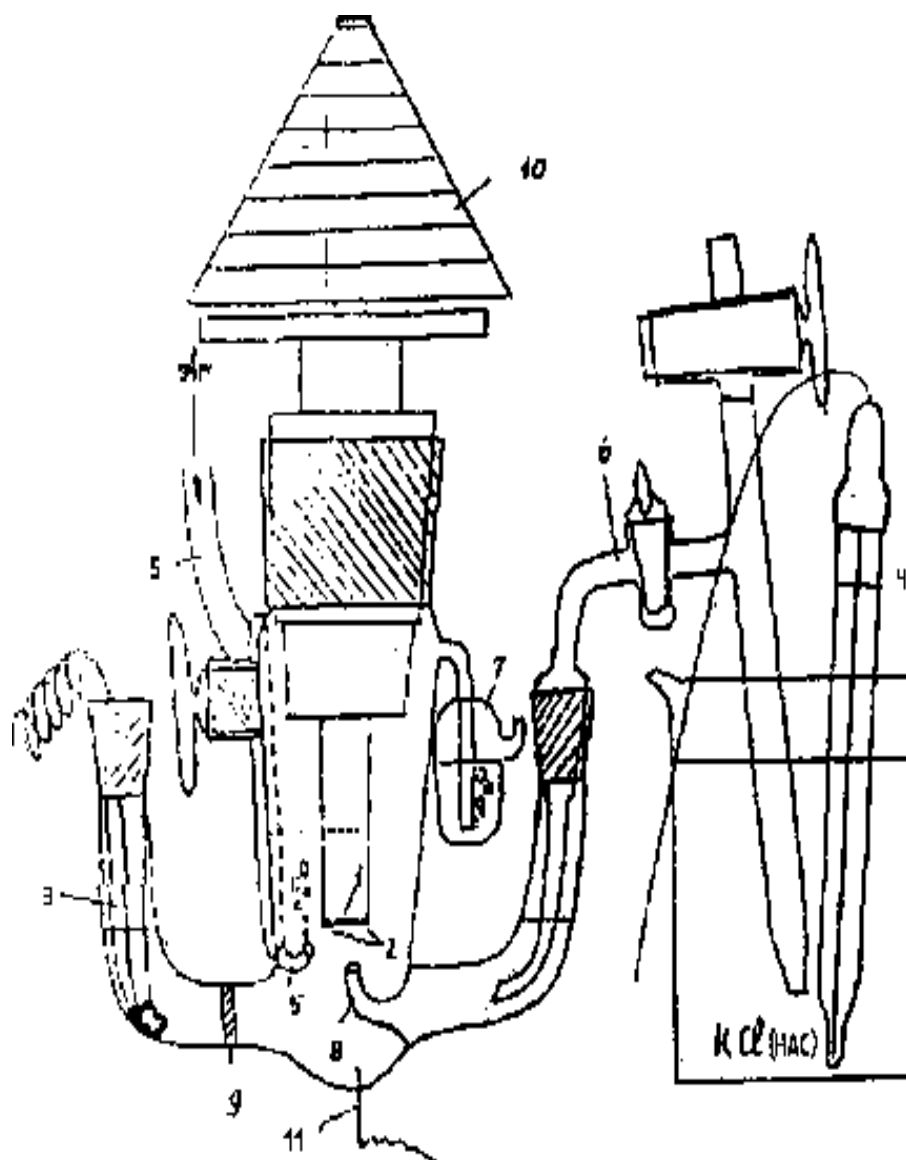


Рис. 32. Схема электрохимической ячейки. 1. Дисковый электрод; 2. Кольцевой электрод; 3. Вспомогательный платиновый электрод; 4. Электрод сравнения; 5. Подвод аргона; 6. Электрохимический мост; 7. Затвор для отвода аргона; 8. Капилляр Луггина; 9. Пористая мембрана, разделяющая анодное и катодное пространства (применяется только при электролизе); 10. Установка для вращения электрода; 11. Впаянная платиновая проволока.

Электронные спектры снимались на спектрофотометре SPECORD в области 270-900 нм, а также на приборе HITACHI-124.

ЯМР спектры ^{31}P регистрировались на спектрометре Varian VXR-400 с рабочей частотой 400 мГц.

Масс-спектры снимали на приборе KRATAS MS-890, с энергией электронов $E=70$ эВ

Компьютерные расчеты проводились методами молекулярной механики (ММ+, расчет геометрии) и полуэмпирическими методами PM3(tm) и ZINDO/1, входящими в программу HYPERCHEM, release 4, 5 и 6.

4.2. Очистка растворителей и фонового электролита.

Ацетонитрил марки “ч” перемешивали 24 ч. над CaH_2 , фильтровали, добавляли 5 г KNO_3 и 5 мл H_2SO_4 (конц.), полученную смесь кипятили в течение 3-х часов и перегоняли. После этого CH_3CN кипятили над P_2O_5 в течение 2-х часов и опять перегоняли, собирая фракцию с t кип. $81-82^\circ\text{C}/760\text{мм.рт.ст.}$

Толуол марки “ч” кипятили в течение двух часов над металлическим натрием, затем перегоняли, собирая фракцию с t кип. $110-111^\circ\text{C}/760\text{ мм.рт.ст.}$

Фоновый электролит перед применением дважды перекристаллизовывали из сухого толуола и сушили.

Тетрагидрофуран марки “ч” несколько суток перемешивали над щелочью, затем кипятили над гидридом кальция в течение двух часов и перегоняли, собирая фракцию с t кип. $65-67^\circ\text{C}/760\text{ мм.рт.ст.}$

o-Дихлорбензол марки “ч” нагревали над гидридом кальция в течение суток, затем перегоняли в вакууме при 10 мм. рт. ст., собирая фракцию с t кип. $48^\circ\text{C}/10\text{ мм.}$

Диметилформамид марки “осч” перемешивали над безводным CuSO_4 двое суток, затем перегоняли в вакууме при 10 мм. рт. ст., собирая фракцию с t кип. 40°C .

Хлористый метилен марки “ч” перегоняли над CaH_2 , собирая фракцию с t кип. 41°C .

4.3. Аргон.

Инертный газ подвели из газового баллона через колонку, заполненную ангидроном. Поступающий в ячейку газ предварительно насыщали парами растворителя в дополнительном сосуде.

4.4. Общая методика электрохимических измерений.

Электрохимические измерения проводились в ячейке объемом 10 мл. Перед началом эксперимента рабочий Pt-электрод промывали ацетоном и сушили. Кислород из ячейки удаляли продуванием сухого аргона.

Концентрации растворов исследуемых соединений составляла $1\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Вольтамперные кривые регистрировали методом циклической вольтамперометрии на стационарном платиновом и графитовом электродах при скорости развертки 100 и 200 мВ/с. Платиновый электрод тщательно очищали после снятия каждой кривой.

Измеренные значения потенциалов пересчитывались с учетом омических потерь по сдвигу анодного и катодного пиков окисления ферроцена: $(E^0 - E^a) - 0.059 = i \cdot R$, где E^0 и E^a – потенциалы катодного и анодного пиков окисления ферроцена соответственно; i – сумма токов анодного и катодного процессов, а R – сопротивление электролита.

4.5 Синтез исходных соединений.

Хелатные комплексы Co и Ni с серусодержащими лигандами на основе α -тиопикалинамидов были синтезированы по методике [266] и любезно предоставлены к.х.н. И.Г.Ильиной. В работе были использованы *мезо*-тетрафенилпорфирин (Acros 917-23-7 17121) и *мезо*-тетрафенилпорфиринникель(II) (Acros 14172-92-0 31868). Порфириновые комплексы рутения (*мезо*-тетрафенилпорфиринрутенийкарбонил *мезо*-тетраметилпорфиринрутенийкарбонил и 1,2,3,4,5,6,7,8-октаэтилпорфиринрутенийкарбонил), а также *мезо*-тетракис(*n*-метоксифенил)порфирин кобальта, были любезно предоставлены лабораторией профессора Фуджишimy (Университет Токио, Япония).

4.5.1. Синтез цимантренилдифенилфосфина [267].

К охлажденному до -50°C раствору 2 г (0.0098 моль) цимантрена в тетрагидрофуране добавляли в атмосфере аргона 5.5 мл (0.0088 моль) гексанового раствора BuLi (1.6 М). Смесь перемешивали в течение часа. Затем, в течение 20 минут по каплям добавляли раствор 1.76 мл (0.0098 моль) дифенилфосфинхлорида в 1.80 мл гексана. Смесь перемешивали два часа в токе

аргона, затем осторожно гидролизovali 2 мл воды. Гексановый слой отделяли, промывали двумя порциями воды по 5 мл. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе, остаток растворяли в толуоле и очищали на колонке, заполненной силикагелем 5/40, предварительно продутый аргоном, во избежание окисления цимантренилдифенилфосфина. Градиентное элюирование колонки от гексана к толуолу (до 100% толуола) позволило выделить фракцию, содержащую очищенный цимантренилфосфин. Полученный раствор упаривали на роторном испарителе, и перекристаллизовывали из этанола. Выход 46%. Данные ЯМР ^{31}P ($\delta = -19,6$ vs H_3PO_4) совпадают с литературными [267].

4.5.2 Синтез борфторида дифенилйодония [268].

В трехгорлую колбу поместили 18.5 мл (0.207 моль) бензола, 16.7 мл уксусного ангидрида, 14.67 г (0.0833 моль) HIO_3 . К смеси при охлаждении льдом ($<5^\circ\text{C}$) медленно (в течение 4 часов) прибавляли 11.7 мл концентрированной серной кислоты в 16.7 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь перемешивали еще 4 ч при температуре не выше 10°C . При этом образовался тяжелый осадок желтоватого цвета. Реакционную массу выдерживали в течение 48 ч при комнатной температуре, затем охлаждали до 5°C и добавляли 100 мл эфира. Осадок отделяли, растворяли в воде, добавляли избыток сухого борфторида аммония и экстрагировали Ph_2IBF_4 смесью $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{CHCl}_3$ (3:1). Полученный экстракт встряхивали с активированным углем, фильтровали, упаривали на роторном испарителе до объема ~ 20 мл, прибавляли по 1 мл эфира до прекращения образования новых порций осадка. Осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре. Для дополнительной очистки полученное вещество переосадили из CH_2Cl_2 эфиром. Получено 19.3 г продукта (выход 60%). Температура плавления 134°C (лит. $134\text{--}136^\circ\text{C}$); $E^{\text{red}} = -0.62$ В, Pt, ДМФ (лит. -0.60 В, Pt, ДМФ) [268].

4.5.3 Синтез хелатных и порфириновых комплексов Fe и Co.

4.5.3.1. Синтез $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyCl}$ [264]:

К горячему раствору 2.5 г (0.0105 моль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 2.75 г (0.0235 моль) диметилглиоксима в 100 мл 95% этанола добавляли 1.68 мл (1.72 г, 0.0215

моль) пиридина. Смесь перемешивали в течение часа при продувании воздухом. Затем смесь оставляли на 60 минут при 20°C, в течение которых продукт кристаллизовался из раствора. Полученные кристаллы отфильтровывали на воронке Бюхнера, затем промывали последовательно порциями воды, этанола и диэтилового эфира по 50 мл. Полученное вещество сушили в вакуумном эксикаторе над P₂O₅. Получено 4.3 г Co(dmgH)₂PyCl, выход 74%. Структура соединения подтверждена данными циклической вольтамперограммы, элементного анализа и ИК-спектроскопии:

Найдено: % C- 38.06, % H- 4.28, % N- 16.84,

Вычислено для: C₁₃H₁₉N₅O₄CoCl: % C- 38.68, % H- 4.74,
% N- 17.35.

ИК (см⁻¹) : ν (ОН в хелате) 3400-2500, ν (C=N) 1950, Py 1580.

ЦВА: (Pt, CH₃CN, 0.05 моль Bu₄NBF₄, относительно Ag/AgCl/KCl):
-0.68 В, -1.10 В, -1.96 В. (-0.67, -1.14 [243] (CH₃CN)).

4.5.3.2. Синтез Co(dmgH)₂Py₂ [269]:

В двухгорлую колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капилляром для продувания аргона помещали 25 мл абсолютного этанола, 1.5 г Co(CH₃COO)₂*4H₂O (0.006 моль), 1 мл пиридина (0.012 моль). Реакционную смесь дегазировали в течение 10 минут током сухого аргона, затем добавляли 1.39 г (0.012 моль) диметилглиоксима. После этого смесь перемешивали еще один час с помощью магнитной мешалки, постоянно пропуская через раствор слабый ток аргона. В результате выпал осадок красного цвета, который отфильтровали под аргоном в вакууме на воронке с фильтрующим дном, с последующим промыванием этанолом. Полученное кристаллическое вещество красно-коричневого цвета сушили сначала на фильтре в токе аргона, затем в вакуумном эксикаторе над P₂O₅. Получено 1.6 г (выход 59.7 %)

Структура соединения подтверждена данными циклической вольтамперограммы и элементного анализа:

Найдено: %C- 47.49, %H- 5.11, %N- 18.32.

Вычислено для C₁₈H₂₄N₆O₄Co: %C- 48.32, %H- 5.37, %N- 18.8.

Данные электрохимического анализа: (Pt, CH₃CN, 0.05 моль Bu₄NBF₄, относительно Ag/AgCl/KCl): -1.08, -2.10 В, (-1.17, -2.19 В [192] (CH₃CN))

4.5.3.3. Синтез мезо-тетрафенилпорфирина кобальта(II) (CoTPP).

В круглодонную колбу с обратным холодильником поместили 0.125 г ($2 \cdot 10^{-4}$ моль) *мезо*-тетрафенилпорфирина и растворили при нагревании в 70 мл диметилформамида. Затем в колбу внесли 0.149 г ($6 \cdot 10^{-4}$ моль) четырехводного ацетата кобальта и перемешивали в течение часа при нагревании. Далее смесь охладилась сначала до комнатной температуры, затем до 5-10°C. После этого добавили 100 мл холодной воды и выдержали при охлаждении еще около 30 мин. Образовавшийся осадок отфильтровали на стеклянном фильтре, промыли холодной водой, сушили в вакууме. Получено 0.057 г (Выход 43%). Структура полученного соединения была доказана спектрально (CH_2Cl_2 , λ_{max} 410, 530 нм; лит. [167] CH_2Cl_2 , λ_{max} 410, 528 нм) и электрохимически (E^{red} , В: -0.84, -1.97 ПАН, ДМФ, отн. Ag/AgCl/KCl, лит. E^{red} , В: -0.85, -1.92, Pt, ДМФ, отн. н.к.э. [167]).

4.5.3.4. Синтез мезо-тетрафенилпорфирина кобальта(III) (Co(TPP)Cl).

50 мг ($7.4 \cdot 10^{-5}$ моль) полученного ранее *мезо*-тетрафенилпорфирина кобальта(II) (CoTPP) внесли в открытую колбу с 50 мл метанола, содержащего 0.5 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь перемешивали около 4 часов. Образовавшийся осадок отделили на стеклянном фильтре, фильтрат упарили до минимального объема на роторном испарителе. Выпавший при этом осадок отфильтровали, объединив с первой порцией кристаллов. Продукт на фильтре промыли сначала водой, затем смесью вода-метанол (3:1) и сушили в вакууме. Получено 0.013 г (Выход 25%). Структура полученного соединения была доказана спектрально (ДМФ, λ_{max} 425, 539 нм; лит. CH_3OH , λ_{max} 425, 541 нм [270]) и электрохимически: E^{red} , В: -0.30, -0.79 -1.90 (ДМФ), ПАН, ДМФ, отн. Ag/AgCl/KCl, лит. E^{red} , В -0.25, -0.77, -1.88 (ДМФ) [167] Pt, ДМФ, отн. н.к.э.).

4.5.3.5. Синтез хлорида мезо-тетрафенилпорфиринжелеза(III) (Fe(TPP)Cl).

0.125 г ($2 \cdot 10^{-4}$ моль) *мезо*-тетрафенилпорфирина при нагревании растворили в 35 мл диметилформамида в двугорлой колбе с обратным холодильником, снабженной капилляром. Через капилляр раствор продули аргоном в течение 5 минут, затем внесли 0.450 г ($2.25 \cdot 10^{-3}$ моль)

четырёхводного хлорида железа(II). Сначала смесь нагревали 10 минут в токе аргона, а затем еще 1.5 часа в токе воздуха. После этого смесь охладили и перенесли в стакан с примерно равным объемом 5% водного раствора NaCl и выдержали около двух суток. Образовавшийся осадок отделили на стеклянном фильтре, промыли водой до обесцвечивания фильтрата, сушили в эксикаторе. Продукт перекристаллизовали из смеси метанол-хлороформ (5:1). Получено 0.080 г (Выход 57%). Структура полученного соединения была доказана спектрально (CHCl_3 , λ_{max} 416, 507 нм; лит. CHCl_3 , λ_{max} 416, 506 нм [271] и электрохимически (E^{ox} 1.20 В; E^{red} -0.24 В, -1.07 В, -1.67 В ПАН, ДМФ, отн. Ag/AgCl/KCl, лит. E^{ox} 1.20 E^{red} -0.17 В -1.04 В -1.70 В Pt ДМФ отн. н.к.э. [244].

4.5.3.6. Синтез мезо-тетракис(п-метоксифенил)порфирина (TMPP)

В круглодонную колбу на 500 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 2 г (0.03 моль) пиррола, 4.9 г (0.036 моль) анисового альдегида и 390 мл ледяной уксусной кислоты. Раствор перемешивали при нагревании в течение 2 часов. Раствор при этом окрашивался в интенсивно черный цвет. Затем реакционную смесь охлаждали и перемешивали в течение 12 часов и фильтровали на воронке Бюхнера. Осадок растворяли в хлороформе и очищали на колонке, носитель Al_2O_3 , используя в качестве элюэнта хлороформ, затем удаляли растворитель на роторном испарителе.

Получено 3,8 г TMPP, выход составил 18%. Данные ЦВА и электронной спектроскопии совпадают с литературными данными λ_{max} 424, 653 [272].

4.6. Получение продуктов арилирования макроциклических и хелатных комплексов Fe и Co методом встречного синтеза.

4.6.1. Синтез $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyPh}$ [264]:

К 4.5 мл свежеперегнанного тетрагидрофурана добавили 0.36 г (0.015 моль) Mg, предварительно промытого диэтиловым эфиром, затем прилили 1.55 мл (2.3 г, 0.0146 моль) свежеперегнанного PhBr. Смесь интенсивно перемешивали в течение часа при продувании аргоном. Полученный реактив Гриньяра передавливали током аргона охлажденную льдом суспензию 1.96 г

(0.005 моль) $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyCl}$ в 10.7 мл ТГФ. По мере прибавления раствора PhMgBr смесь приобретала зеленую окраску, становившуюся затем красно-коричневой. Для завершения реакции раствор нагревали в течение 15 минут на водяной бане. Далее к полученной смеси добавляли 14.2 мл 10% HCl , содержащей лед. Затем для избавления от примесей дифенильного производного проводили экстракцию петролейным эфиром (60-80⁰С). Далее продукт отфильтровывали на воронке Бюхнера, промыв его последовательно порциями по 5 мл этилового спирта и диэтилового эфира. Полученное вещество очищали экстракцией CH_2Cl_2 в аппарате Сокслета. Из экстракта на ротаторном испарителе отгоняли растворитель и получали коричневый порошок комплекса $\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyPh}$.

Получено 1.23 г, выход 64%.

ИК (ваз. масло, cm^{-1}) : ν (ОН в хелате) 3400-2500, ν (C=N) 1590, ν (C=C) 1600, ν 1580.

ЦВА: $E^{\text{RED}} = -1.54$ В (ПАН ДМФ, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$).

4.6.2. Реакция мезо-тетрафенилпорфирина кобальта(III) (CoTPP) с фениллитием.

В сосуд Шленка, содержащий 10 мг ($1.4 \cdot 10^{-5}$ моль) мезо-тетрафенилпорфирина кобальта(III), и обернутый темной бумагой переморозили с помощью вакуумной установки 2.8 мл сухого тетрагидрофурана, и закрыли септой в токе аргона. Затем через септу прибавили шприцом раствор, содержащий 0.00714 г ($8.7 \cdot 10^{-5}$ моль) фениллития в 1 мл тетрагидрофурана. Реакционную смесь оставили на сутки, после чего из сосуда отобрали шприцом 0.5 мл реакционной смеси, внесли в 10мл продутого током сухого аргона диметилформамида. Полученный $\text{Co}(\text{TPP})\text{Ph}$ изучали методом циклической вольтамперометрии и спектрально. Получены значения λ_{max} 424 (плечо), 430 нм ДМФ; 415 нм CH_2Cl_2 (лит. λ_{max} 415 нм CH_2Cl_2 [154;155]; $E^{\text{red}} - 1.35$ В (ДМФ, ПАН, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$) (лит. -1.30 В, ДМСО, Pt, отн. н.к.э. [154;155]).

Согласно спектральным данным, выход продукта составил около 40%.

4.6.3. Реакция мезо-тетрафенилпорфиринжелеза(III) (Fe(THPP)Cl) с фенилмагниибромидом.

В сосуд Шленка, содержащий 20 мг ($2.84 \cdot 10^{-5}$ моль) мезо-тетрафенилпорфиринжелеза(III), и обернутый темной бумагой, переморозили с помощью вакуумной установки 7,2 мл сухого тетрагидрофурана, и закрыли септой в токе аргона. Затем через септу прибавили шприцом 0.2 мл 0.2 М раствора фенилмагниибромид (содержащего $4 \cdot 10^{-5}$ моль PhMgBr). Через 30 минут с помощью шприца из реакционного сосуда отобрали 0.7 мл смеси, внесли в 10 мл продутого током сухого аргона диметилформамида, содержащего 0.0006г ($2.8 \cdot 10^{-6}$ моль) 2,4,6-три-*трет*-бутилфенола. Полученный раствор изучали методом циклической вольтамперометрии и спектрально. Получены значения $\lambda_{\max}$ 422, 530 нм, ДМФ (лит. $\lambda_{\max}$ 422, 536 нм, ДМФ [13]; E^{red} -0.67, -1.03, -1.66 В, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl (лит.: -0.84, ДМФ, Pt, отн. н.к.э. [13]; для исходного мезо-тетрафенилпорфиринжелеза(III) E^{red} -1.04, -1.70, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl).

Согласно спектральным данным, выход продукта составил около 40%.

4.7. Методики проведения электрохимических реакций.

4.7.1. Общая методика препаративной электрохимической наработки анионов [60]- и [70]- фуллеренов.

Электролиз при контролируемом потенциале проводился в ячейке на 7 мл либо в смеси толуол : ацетонитрил (4 : 1), либо в *о*-дихлорбензоле, в присутствии фонового электролита н-Bu₄NBF₄, (0.15 М). Рабочим электродом служила платина. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, анодное и катодное пространство в ячейке разделялись с помощью крана, смоченного раствором электролита. Опыты проводились при 20°C. Для удаления кислорода из раствора электролита, а также для перемешивания, продували сухой аргон, насыщенный парами растворителя. Для электролиза использовали $4\text{--}6 \cdot 10^{-4}$ М раствор C₆₀, либо $3 \cdot 10^{-4}$ М раствор C₇₀. За ходом электролиза следили с помощью вольтметра по изменению тока электролиза.

Электролиз проводили ориентировочно в течение 2-х часов. О полноте прохождения электролиза судили по изменению окраски раствора со светло-розовой до темно-красной, а также по падению тока, протекающего через систему, до значения не превышающего 10-15% от первоначального.

Полученный раствор анионов фуллерена переносили в сосуд Шленка, заранее продутый аргоном, куда были предварительно помещены навески необходимых реагентов, или их растворы. Значительного ускорения протекания реакции можно добиться выдерживанием предварительно тщательно измельченной неорганической соли (PdCl_2 или PtCl_2) в растворе соответствующего лиганда.

4.7.1.1. Реакция дианиона [60]- фуллерена с $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$.

Наработку дианиона фуллерена проводили по общей методике, для этого 0.0030 г, ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моль) [60]- фуллерена растворяли в 7 мл смеси толуол : ацетонитрил (4:1) и проводили препаративный электролиз при потенциале -0.8 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 М). Темно-красный раствор дианиона фуллерена перекачивали аргоном в сосуд Шленка, содержащий два миллилитра светло-желтого, продутого аргоном толуольного раствора $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$ ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моль, 0.0030 г) (или раствора PdCl_2 ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моль, 0.0008 г) в присутствии двухкратного избытка PPh_3 ($8.4 \cdot 10^{-6}$ моль, 0.0022 г)). После прибавления раствора C_{60}^{2-} система начала менять цвет и по прошествии одной минуты после начала реакции представляла собой интенсивно-зеленый раствор (цвет, характерный для монометаллических производных [60]- фуллерена). Структуру полученного соединения определяли по спектру поглощения в видимой и ближней УФ области, $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (λ , нм, толуол : ацетонитрил (4:1) 441, 613, 667 (пл), что совпадает с литературными данными [238], а также по данным ЦВА: $-E^{\text{RED}} = 0.57, 0.81, 1.01, 1.26$ [133;238].

Синтез $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ с последующим выделением был проведен по аналогичной методике, только с увеличением загрузки исходных реагентов в 5 раз. После окончания электролиза реакционная смесь перекачивали током аргона в сосуд Шленка, осторожно добавляли равный объем гексана и оставляли на несколько дней. Наблюдалось образование мелкого кристаллического осадка зеленовато-черного цвета, который отделяли и исследовали спектрофотометрически. Получено 0.015 г $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2$ (Выход

55%).

4.7.1.2. Реакция дианиона C_{60}^{2-} с $Pt(Ph_3P)_2Cl_2$ в присутствии трифенилфосфина.

Наработку дианиона фуллерена проводили по общей методике, для этого 0.0030 г, ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моль) [60]- фуллерена растворяли в 7 мл смеси толуол : ацетонитрил (4:1) и проводили препаративный электролиз при потенциале -0.8 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 моль/л). Темно-красный раствор дианиона фуллерена передавливали аргоном в сосуд Шленка, содержащий два миллилитра продутый аргоном суспензии $Pt(Ph_3P)_2Cl_2$ в толуоле (0.0033 г, $4.2 \cdot 10^{-6}$ моль), содержащей 0.0044 г, $1.7 \cdot 10^{-5}$ моль (четырёхкратный избыток) трифенилфосфина. После прибавления раствора C_{60}^{2-} суспензия мгновенно растворилась, и мы наблюдали постепенное изменение окраски раствора с темно-красной на интенсивно-зеленую (окраска, характерная для монометаллических производных [60]- фуллерена). Структуру полученного соединения определяли по спектру поглощения в видимой и ближней УФ области, $C_{60}Pt(Ph_3P)_2$ (λ , нм, толуол : ацетонитрил (4:1), 445, 605, 642 (пл.), что совпадает с литературными данными [133;238].

4.7.1.3. Реакция электрохимически генерированного $Pd^0(Ph_3P)_2$ с C_{60} .

Наработку $Pd^0(Ph_3P)_2$ проводили по общей методике, для этого 0.0042 г, ($6 \cdot 10^{-6}$ моль) $Pd(Ph_3P)_2Cl_2$ растворяли в 10 мл смеси толуол : ацетонитрил (4:1) и проводили препаративный электролиз при потенциале -1.25 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 моль/л). К полученному раствору добавляли два миллилитра продутого аргоном толуольного раствора C_{60} ($6 \cdot 10^{-6}$ моль, 0.0043 г). После прибавления C_{60} раствор мгновенно приобрел зеленую окраску (цвет, характерный для монометаллических производных [60]- фуллерена). Структуру полученного соединения определяли по спектру поглощения в видимой и ближней УФ области, $C_{60}Pd(Ph_3P)_2$ (λ , нм, толуол : ацетонитрил (4:1) 439, 613, 667 пл, что совпадает с литературными данными [238], а также по данным ЦВА: $E^{RED} = -0.57, -0.81, -1.01, -1.26$. [133;238].

4.7.1.4. Реакция дианиона C_{60}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии (бис-дифенилфосфиноферроцена) (dppf).

Наработку дианиона фуллерена проводили по общей методике, для этого 0.0030 г, ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моль) [60]- фуллерена растворяли в 7 мл о-дихлорбензола и проводили препаративный электролиз при потенциале -0.8 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 моль/л). Темно-красный раствор дианиона фуллерена передавливали аргоном в сосуд Шленка, содержащий два миллилитра продутый аргоном суспензии $PdCl_2$ в о-дихлорбензоле (0.0008 г, $4.2 \cdot 10^{-6}$ моль), содержащей 0.0023 г, $4.2 \cdot 10^{-6}$ моль dppf. После прибавления раствора C_{60}^{2-} наблюдалось растворение $PdCl_2$ и медленное (в течение примерно двух часов) окрашивание раствора в интенсивно-зеленый цвет (цвет, характерный для монометаллических производных [60]- фуллерена). Структуру полученного соединения определяли по спектру поглощения в видимой и ближней УФ области, $C_{60}Pd(dppf)$ (λ , нм, о-дихлорбензол 446, 628, 671), а также по данным ЦВА: $-E^{RED} = -0.69, -1.04, -1.52$ В; $E^{OX} = +0.87, +1.22$ В.

Данные ЦВА и электронной спектроскопии для полученного комплекса полностью совпадают с аналогичными значениями для комплекса, синтезированного по реакции C_{60} с $Pd_2(dba)_3$ (dba - дибензилиденацетон), в присутствии dppf и охарактеризованного элементным анализом.

4.7.1.5. Реакция дианиона C_{60}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии дифенилфосфиноцимантрена (dppsum).

Наработку дианиона фуллерена проводили по общей методике, для этого 0.0030 г, ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моль) [60]- фуллерена растворяли в 7 мл о-дихлорбензола и проводили препаративный электролиз при потенциале -0.8 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 моль/л). Темно-красный раствор дианиона фуллерена передавливали аргоном в сосуд Шленка, содержащий два миллилитра продутый аргоном суспензии $PdCl_2$ в о-дихлорбензоле (0.0008 г, $4.2 \cdot 10^{-6}$ моль), содержащей 0.0033 г, $8.4 \cdot 10^{-6}$ моль dppsum. После прибавления раствора C_{60}^{2-} наблюдалось растворение $PdCl_2$ и медленное (в течение примерно двух часов) окрашивание раствора в интенсивно-зеленый цвет (цвет, характерный для монометаллических производных [60]- фуллерена). Структуру полученного соединения определяли по спектру поглощения в видимой и ближней УФ области, $C_{60}Pd(dppsum)_2$ (λ , нм, о-дихлорбензол 432, 582, 660), а

также по данным ЦВА: $E^{\text{OX}} = 1.01, 1.44, 1.62$; $E^{\text{RED}} -0.60 -0.97, -1.38$.

Данные ЦВА и электронной спектроскопии для полученного комплекса полностью совпадают с аналогичными значениями для комплекса, синтезированного по реакции C_{60} с $Pd_2(dba)_3$ (dba - дибензилиденацетон), в присутствии $dppr$ и охарактеризованного элементным анализом.

4.7.1.6. Реакция дианиона C_{60}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии бис-дифенилфосфинорутеноцена ($dppr$).

Наработку дианиона фуллерена проводили по общей методике, для этого 0.0030 г, ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моль) [60]- фуллерена растворяли в 7 мл *o*-дихлорбензола и проводили препаративный электролиз при потенциале -0.8 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 моль/л). Темно-красный раствор дианиона фуллерена передавливали аргоном в сосуд Шленка, содержащий два миллилитра продутый аргоном суспензии $PdCl_2$ в *o*-дихлорбензоле (0.0008 г, $4.2 \cdot 10^{-6}$ моль), содержащей 0.0025 г, $4.2 \cdot 10^{-6}$ моль $dppr$. После прибавления раствора C_{60}^{2-} наблюдалось растворение $PdCl_2$ и медленное (в течение примерно двух часов) окрашивание раствора в интенсивно-зеленый цвет (цвет, характерный для монометаллических производных [60]- фуллерена). Структуру полученного соединения определяли по спектру поглощения в видимой и ближней УФ области, $C_{60}Pd(dppr)$ (λ , нм, *o*-дихлорбензол, 439, 624, 667), а также по данным ЦВА: $-E^{\text{RED}} = -0.61, -0.96, -1.34$, $E^{\text{OX}} = 0.86, 1.23$.

Данные ЦВА и электронной спектроскопии для полученного комплекса полностью совпадают с аналогичными значениями для комплекса, синтезированного по реакции C_{60} с $Pd_2(dba)_3$ (dba - дибензилиденацетон), в присутствии $dppr$ и охарактеризованного элементным анализом.

4.7.1.7. Реакция электрохимически генерированного $Pd^0(Ph_3P)_2$ с C_{70} .

Наработку $Pd(Ph_3P)_2$ проводили по общей методике, для этого 0.0042 г, ($6 \cdot 10^{-6}$ моль) $Pd(Ph_3P)_2Cl_2$ растворяли в 7 мл смеси толуол : ацетонитрил (4:1) и проводили препаративный электролиз при потенциале -1.25 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 моль/л).

После прибавления к полученному раствору раствора C_{70} в двух миллилитрах толуола, раствор мгновенно приобрел красно-коричневую окраску (цвет, характерный для монометаллических производных [70]- фуллерена).

Структуру полученного соединения определяли, по спектру поглощения в видимой и ближней УФ области $C_{70}Pd(Ph_3P)_2$ (λ , нм, толуол : ацетонитрил (4:1) 470, 699) а также по данным ЦВА ($E^{RED} = -0.48, -0.73, -0.94, -1.10, -1.42$. В, $E^{OX} = +0.78, +1.02$ В), что совпадает с литературными данными [273].

4.7.1.8. Реакция дианиона C_{70}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии бис-дифенилфосфинорутеноцена (dppr).

Наработку дианиона фуллерена проводили по общей методике, для этого 0.0025 г, ($3 \cdot 10^{-6}$ моль) [70]- фуллерена растворяли в 7 мл о-дихлорбензола и проводили препаративный электролиз при потенциале -0.8 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 моль/л). Раствор дианиона фуллерена передавливали аргоном в сосуд Шленка, содержащий два миллилитра продутый аргоном суспензии $PdCl_2$ в о-дихлорбензоле (0.0005 г, $3 \cdot 10^{-6}$ моль), содержащей 0.0018 г, ($3 \cdot 10^{-6}$ моль dppr). После прибавления раствора C_{70}^{2-} раствор приобретал красно-коричневую окраску (цвет, характерный для монометаллических производных [70]- фуллерена). Структуру полученного соединения определяли, по спектру поглощения в видимой и ближней УФ области, по исчезновению полос поглощения исходных соединений и появлению новых, характерных для производных C_{70} , содержащих η^2 -координированный атом металла (λ , нм, о-дихлорбензол, 467, 582), а также по данным ЦВА $E^{RED} = -0.63, -0.98, -1.40$, $E^{OX} = 0.86, 1.20$.

Данные ЦВА и электронной спектроскопии для полученного комплекса полностью совпадают с аналогичными значениями для комплекса, синтезированного по реакции C_{70} с $Pd_2(dba)_3$ (dba - дибензилиденацетон), в присутствии dppr и охарактеризованного элементным анализом.

4.7.1.9. Реакция дианиона C_{70}^{2-} с хлоридом палладия (II) в присутствии dppsum.

Наработку дианиона фуллерена проводили по общей методике, для этого 0.0025 г, ($3 \cdot 10^{-6}$ моль) [70]- фуллерена растворяли в 7 мл о-дихлорбензола и проводили препаративный электролиз при потенциале -0.8 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 моль/л). Раствор дианиона фуллерена передавливали аргоном в сосуд Шленка, содержащий два миллилитра продутый аргоном суспензии $PdCl_2$ в о-дихлорбензоле (0.0005 г, $3 \cdot 10^{-6}$ моль), содержащей

0.0023 г, ($6 \cdot 10^{-6}$ моль dppscum). После прибавления раствора C_{70}^{2-} раствор приобретал красно-коричневую окраску (цвет, характерный для монометаллических производных [70]-фуллерена). Структуру полученного соединения определяли по данным электронной спектроскопии (по исчезновению полос поглощения исходных соединений и появлению новых, характерных для производных C_{70} , содержащих η^2 -координированный атом металла: λ , нм, о-дихлорбензол, 467, 552), а также по данным ЦВА; $E^{\text{RED}} = -0.61$ -0.99 -1.41 $E^{\text{OX}} = 1.03, 1.35, 1.64$.

Данные ЦВА и электронной спектроскопии для полученного комплекса полностью совпадают с аналогичными значениями для комплекса, синтезированного по реакции C_{70} с $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba - дибензилиденацетон), в присутствии dppr и охарактеризованного элементным анализом*.

4.7.2. Общая методика электрохимического арилирования порфириновых и хелатных комплексов Fe, Co, Ni и Ru с помощью $\text{Ph}_2^+\text{IBF}_4^-$.

Электролиз при контролируемом потенциале проводился в ячейке на 10 мл в соответствующем растворителе, на фоне 0.05 М н- Bu_4NBF_4 . Рабочим электродом служил графитовый электрод с большой удельной поверхностью. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, анодное и катодное пространство в ячейке разделялись с помощью полупроницаемой мембраны. Опыты проводились при 20°C. Для удаления кислорода из раствора электролита, а также для перемешивания, продували сухой аргон, насыщенный парами растворителя. Для электролиза использовали растворы металлопорфиринов, содержащие эквимолярное количество или, по мере необходимости, 1.5-2-кратный избыток соли дифенилийдония. За ходом электролиза следили с помощью цифрового вольтметра по изменению тока электролиза. О полноте прохождения электролиза судили по падению тока, протекающего через систему, до остаточного значения, не превышающего 10-15% от первоначального.

Структуру полученных соединений устанавливали по спектрам поглощения в видимой и УФ - области, а также по данным ЦВА.

4.7.2.1. Реакция мезо-тетракис(п-метоксифенил)порфирина кобальта(II) (CoTMPP) с $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$.

Навеску CoTMPP (0.018 г, $2.25 \cdot 10^{-5}$ М) растворяли в 10 мл свежеперегнанного хлористого метилена в присутствии 0.12 М $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, добавляли 0.016 г $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ ($5 \cdot 10^{-4}$ М) и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -0.65 В. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального электролиз прекращали. Отгоняли растворитель на роторном испарителе, остаток отмывали от фонового электролита толуолом и очищали на предварительно продутый аргонм колонке, заполненной Al_2O_3 и обернутой черной бумагой, собирая красную фракцию ($R_f = 0.26$). Полученный раствор упаривали на роторном испарителе. Получено 0.006 г. (30%).

Природу продукта электролиза устанавливали по данным ЦВА (получено $E^{\text{red}} -1.35$ В, ДМФ, ПАН, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$; лит. -1.35 В, Pt, ДМСО, отн. н.к.э. [154;155]), а также спектрально (λ_{max} 430 нм, [154;155]).

Препаративный синтез $\text{Co}(\text{TPP})\text{Ph}$ проводили аналогично.

4.7.2.2. Реакция мезо-тетракис(п-метоксифенил)порфирина кобальта(II) (CoTMPP) с $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ в присутствии 1,5-динитроантрахинона-9,10.

Навеску CoTMPP (0.0044 г, $6 \cdot 10^{-6}$ М) растворяли в 10 мл диметилформамида в присутствии 0.05 М $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, добавляли 0.0022 г $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ ($6 \cdot 10^{-6}$ М) и 0.0018 г 1.5-динитроантрахинона-9,10 ($6 \cdot 10^{-6}$ М). Затем проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -0.45 В. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального электролиз прекращали. Природу продукта электролиза и выход устанавливали по данным ЦВА (получено $E^{\text{red}} -1.35$ В, ДМФ, ПАН, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$; лит. -1.35 В, Pt, ДМСО, отн. н.к.э. [154;155]), а также спектрально (получено λ_{max} 430 нм, ДМФ, CH_2Cl_2 ; лит. 415 нм CH_2Cl_2 [154;155]). Выход $\text{Co}(\text{TMPP})\text{Ph}$ составляет 62%.

4.7.2.3. Реакция мезо-тетрафенилпорфирина кобальта(II) CoTPP с $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$.

Навеску CoTPP (0.0040 г, $6 \cdot 10^{-6}$ М) растворяли в 10 мл диметилформамида в присутствии 0.05 М $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, добавляли 0.0022 г

$\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ ($6 \cdot 10^{-6}$ М) и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -0.6 В. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального, электролиз прекращали. Природу продукта электролиза и выход устанавливали по данным циклической вольтамперометрии (получено $E^{\text{red}} -1.30$ В, ДМФ, ПАН, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$; лит. -1.30 В, Pt, ДМСО, отн. н.к.э. [154;155]), а также спектрально (получено λ_{max} 430 нм, ДМФ 415 нм CH_2Cl_2 ; лит. 415 нм CH_2Cl_2 [154;155]). Выход $\text{Co}(\text{TPP})\text{Ph}$ составляет 32%.

4.7.2.4. Реакция *мезо*-тетрафенилпорфиринжелеза (III) ($\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$) с $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$.

Навеску $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Cl}$ (0.0042 г, $6 \cdot 10^{-6}$ М) растворяли в 10 мл диметилформамида в присутствии 0.05 М $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, добавляли 0.0022 г $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ ($6 \cdot 10^{-6}$ М) и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -0.6 В. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального, электролиз прекращали.

Природу продукта электролиза и выход устанавливали по данным циклической вольтамперометрии ($E^{\text{red}} -0.72$ В, ДМФ, ПАН, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$; лит. -0.84 В, Pt, ДМФ, отн. н.к.э. [13]), а также спектрально (λ_{max} 422, 532 нм, ДМФ; лит. 422, 534 нм ДМФ [13]). Выход $\text{Fe}(\text{TPP})\text{Ph}$ составляет 65%.

4.7.2.5. Реакция *мезо*-тетрафенилпорфиринникеля(II) (NiTPP) с $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$.

Навеску NiTPP (0.0020 г, $3 \cdot 10^{-6}$ М) растворяли в 10 мл *о*-дихлорбензола в присутствии 0.05 М $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, добавляли 0.0011 г борфторида дифенилйодония. ($3 \cdot 10^{-6}$ М) и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -1.3 В, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального, электролиз прекращали. Данные циклической вольтамперометрии ($E^{\text{red}} -1.25$, -1.76 В, ДХБ, ПАН, отн. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$) раствора после электролиза совпали с данными для исходного комплекса. Это свидетельствует о том, что реакция не идет.

4.7.2.6. Реакция *мезо*-тетраметилпорфиринрутенийкарбонила ($\text{RuTMP}(\text{CO})$) с $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$.

Навеску $\text{RuTMP}(\text{CO})$ (0.0054 г, $6 \cdot 10^{-6}$ М) растворяли в 10 мл хлористого метилена в присутствии 0.05 М $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$, добавляли 0.0022 г борфторида

дифенилйодония. ($6 \cdot 10^{-6}$ М) и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -0.6 В, отн. Ag/AgCl/KCl. В результате анализа реакционной смеси после электролиза, получены следующие данные, $E^{\text{red}} = -1.36$ В; CH₂Cl₂, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl; λ_{max} 394 нм, CH₂Cl₂, что совпадает с литературными данными для PhRuTMP [156].

Выход составил 35%.

4.7.2.7. Электрохимическое арилирование Co(dmgH)₂Py₂ с помощью Ph₂⁺IBF₄⁻.

Навеску Co(dmgH)₂Py₂ 0.0023 г ($5 \cdot 10^{-6}$ моль) растворяли в 10 мл диметилформамида в присутствии 0.05 М н-Bu₄NBF₄, добавляли 0.0037 г ($1 \cdot 10^{-5}$ моль) Ph₂IBF₄ и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -0.6 В. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального, электролиз прекращали.

Природу продукта электролиза и выход устанавливали по данным циклической вольтамперометрии ($E^{\text{red}} -1.54$ В, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl); Выход PhCo(dmgH)₂Py составляет 70%.

4.7.2.8. Электрохимическое арилирование Co(dmgH)₂PyCl с помощью Ph₂⁺IBF₄⁻.

Навеску Co(dmgH)₂PyCl 0.0022 г ($5 \cdot 10^{-6}$ моль) растворяли в 10 мл диметилформамида в присутствии 0.05 М н-Bu₄NBF₄, добавляли 0.0037 г ($1 \cdot 10^{-5}$ моль) Ph₂IBF₄ и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -0.6 В. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального, электролиз прекращали.

Природу продукта электролиза и выход устанавливали по данным циклической вольтамперометрии: $E^{\text{red}} -1.54$ В, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl; Выход PhCo(dmgH)₂Py составляет 70%.

4.7.2.9. Электрохимическое арилирование (Me-Pic)₂Co с помощью Ph₂⁺IBF₄⁻.

Навеску (Me-Pic)₂Co, 0.0028 г ($5 \cdot 10^{-6}$ моль) растворяли в 10 мл диметилформамида в присутствии 0.05 М н-Bu₄NBF₄, добавляли 0.0037 г ($1 \cdot 10^{-5}$ моль) Ph₂IBF₄ и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -0.6 В. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального электролиз прекращали.

Природу продукта электролиза и выход устанавливали по данным циклической вольтамперометрии: E^{red} -1.66 В, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl; Выход (Me-Pic)₂CoPh составляет 75%.

4.7.2.10. Электрохимическое арилирование (MeO-Pic)₂Co с помощью Ph₂⁺IBF₄⁻.

Навеску (MeO-Pic)₂Co, 0.0029 г ($5 \cdot 10^{-6}$ моль) растворяли в 10 мл диметилформамида в присутствии 0.05 М н-Bu₄NBF₄, добавляли 0.0037 г ($1 \cdot 10^{-5}$ моль) Ph₂IBF₄ и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -0.6 В. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального, электролиз прекращали.

Природу продукта электролиза и выход устанавливали по данным циклической вольтамперометрии: E^{red} -1.68 В, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl; Выход (Me-Pic)₂CoPh составляет 75%.

4.7.2.11. Электрохимическое арилирование (MeO-Pic)₂Ni с помощью Ph₂⁺IBF₄⁻.

Навеску (MeO-Pic)₂Ni, 0.029 г ($5 \cdot 10^{-6}$ моль) растворяли в 10 мл диметилформамида в присутствии 0.05М н-Bu₄NBF₄, добавляли 0.0037 г ($1 \cdot 10^{-5}$ моль) Ph₂IBF₄ и проводили препаративный электролиз по общей методике при потенциале -1.4 В. Как только значение тока снизилось до 10% от первоначального, электролиз прекращали.

Природу продукта электролиза и выход устанавливали по данным циклической вольтамперометрии: E^{red} -1.66 В, ДМФ, ПАН, отн. Ag/AgCl/KCl; Выход (MeO-Pic)₂NiPh составляет 85%.

4.7.3. Электрохимически активируемые реакции арилирования C₆₀.

4.7.3.1 Реакция C₆₀²⁻ с Ph₂I⁺BF₄⁻.

Наработку дианиона фуллерена проводили по общей методике, для этого 0.0030 г, ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моль) [60]- фуллерена растворяли в 7 мл смеси толуол : ацетонитрил (4:1) и проводили препаративный электролиз при потенциале - 0.6 В, в присутствии фонового электролита Bu₄NBF₄ (0.15 М). Темно-красный раствор дианиона фуллерена передавливали аргоном в сосуд Шленка,

содержащий 0.154 г ($4.2 \cdot 10^{-4}$ моль, приблизительно 100-кратный избыток) $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$. При этом произошло изменение окраски раствора на коричневую, характерную для арилфуллеренов, и образовался коричневый осадок.

Через два часа к реакционной смеси добавляли заведомый избыток CF_3COOH , после окончания реакции из раствора досуха отгонялся растворитель, (в вакууме водоструйного насоса) после чего оставшийся твердый осадок промывали ацетонитрилом (2 раза по 10 мл), для отделения продуктов реакции от фонового электролита. Полученную суспензию отфильтровывали, осадок промывали на фильтре ацетонитрилом и растворяли полученный остаток в о-дихлорбензоле (ДХБ). Продукты реакции анализировали масс-спектрометрически. Получено: C_{60}PhH ($m/e=798$ (M^+), 797 (M-H^+), $720(\text{M-PhH})$), C_{60}Ph_2 ($m/e=874$ (M^+), $797(\text{M-Ph})$), $\text{C}_{60}\text{Ph}_3\text{H}$ ($m/e=952$ (M^+), $951(\text{M-H})^+$, $875(\text{M-Ph})$), C_{60}BuH ($m/e=777(\text{M}^+)$, 776 (M-H^+)).

4.7.3.2. Реакция C_{60}^{2-} с тест-реагентом $\text{PhMe}_3\text{NPF}_6$.

Наработку дианиона фуллерена проводили по общей методике, для этого 0.0015 г, ($4.2 \cdot 10^{-6}$ моль) [60]- фуллерена растворяли в 7 мл смеси толуол : ацетонитрил (4:1) и проводили препаративный электролиз при потенциале -0.8 В, в присутствии фонового электролита Bu_4NBF_4 (0.15 М). Темно-красный раствор дианиона фуллерена перекачивали аргоном в сосуд Шленка, содержащий $4.2 \cdot 10^{-4}$ моль (0.12 г, 100-кратный избыток) $\text{PhMe}_3\text{NPF}_6$, при этом цвет раствора изменился с темно-красного до светло-коричневого, начал выпадать светло-коричневый осадок. Через час к отобранному раствору добавили 100-кратный избыток трифторуксусной кислоты, при этом количество выпавшего осадка значительно увеличилось, после окончания реакции из раствора досуха отгонялся растворитель, (в вакууме водоструйного насоса) после чего оставшийся твердый осадок промывали ацетонитрилом (2 раза по 10 мл), для отделения продуктов реакции от фонового электролита. Полученную суспензию отфильтровывали, осадок промывали на фильтре ацетонитрилом и растворяли полученный остаток в о-дихлорбензоле (ДХБ). Продукты реакции анализировали масс-спектрометрически. Получены массы соответствующие C_{60}MeH ($m/e=736$ (M^+), 735 (M-H^+), 720 (M-Me)), C_{60}Me_2 ($m/e=750$ (M^+), 735 (M-Me), $\text{C}_{60}\text{Me}_3\text{H}$ ($m/e=766$ (M^+), $765(\text{M-H})$, $750(\text{M-Me})$) и C_{60}BuH ($m/e=777(\text{M}^+)$, 776 (M-H^+)).

Выводы.

1. Предложен метод электрохимического синтеза экзоэдральных комплексов [60]- и [70]- фуллеренов с металлами платиновой группы (Pt, Pd), в которых координация металлоорганического фрагмента с фуллереновым ядром осуществляется по η^2 -типу. В основе метода лежит новый тип электрохимического медиаторного процесса, при котором анион фуллерена одновременно выступает как в роли переносчика электрона (медиатора), так и в роли основного структурообразующего фрагмента;
2. С использованием разработанного электрохимического метода синтезирован ряд новых палладиевых комплексов [60]- и [70]- фуллеренов, которые интересны тем, что сочетают в себе два фрагмента, один из которых редокс-активен в катодной области потенциалов (фуллерен), другой - в анодной области (металлоцен), и оба эти фрагмента связаны между собой дифенилфосфинпалладиевым мостиком, который также редокс-активен.
3. Разработан метод электрохимического арилирования порфириновых и N-содержащих хелатных комплексов Fe, Co, Ni и Ru с помощью солей дифенилйодония. Метод применим для синтеза соединений, содержащих легко восстанавливающиеся или чувствительные к действию металлоорганических реагентов функциональные группы.
4. Путем сопоставления данных циклической вольтамперометрии и квантовохимических расчетов определены места локализации электронных изменений при редокс-переходах и распределение электронной плотности, для ряда новых экзоэдральных гетеробиметаллических комплексов фуллеренов, что может служить основой для их дальнейшего использования в качестве катализаторов, электроактивных материалов и т. п.
5. Впервые выявлена взаимосвязь между потенциалами восстановления η^2 -комплексов фуллеренов и, длиной координированной C-C связи по данным рентгеноструктурного анализа.
6. Впервые показана возможность электрохимического распознавания C_a-C_b и C_c-C_c изомеров экзоэдральных металлокомплексов C_{70} .
7. Показана возможность электрохимического арилирования [60]- фуллеренов с помощью солей дифенилйодония.

Список литературы

- (1.) M.Chanon, Bull.Soc.Chim.Fr., 1985, 209-238.
- (2.) D.Asturc, Angew.Chem., Int.Ed.English., 1988, **27**, 643.
- (3.) D.Asturc, L'Acta Chim., 1996, **7**, 69.
- (4.) D.Asturc, Chem.Rev., 1988, **88**, 1189.
- (5.) A.J.L.Pombeiro, Nouv.J.Chim., 1997, **21**, 649.
- (6.) Т.В.Магдесиева; К.П.Бутин, Успехи Химии, 2002, **71**, 255-272.
- (7.) Т.В.Магдесиева; И.И.Кухарева; Г.А.Артамкина; К.П.Бутин; И.П.Беletzкая, J.Organomet.Chem., 1994, **468**, 213-221.
- (8.) Т.В.Магдесиева; И.И.Кухарева; Г.А.Артамкина; К.П.Бутин; И.П.Беletzкая, J.Organomet.Chem., 1995, **468**, 163-166.
- (9.) Т.В.Магдесиева; И.И.Кухарева; Г.А.Артамкина; К.П.Бутин; И.П.Белецкая, ЖОрХ, 1994, **30**, 591-597.
- (10.) И.И.Кухарева, Т.В.Магдесиева, Г.А.Артамкина, К.П.Бутин, И.П.Белецкая, Изв.РАН, сер.хим., 1996, 1523-1528.
- (11.) Т.В.Магдесиева, И.И.Кухарева, , Г.А.Артамкина, И.П.Белецкая, К.П.Бутин, Изв.РАН, сер.хим., 1996, 1812-1821.
- (12.) Т.В.Магдесиева; И.И.Кухарева; Г.А.Артамкина; И.П.Беletzкая; К.П.Бутин;, J.Organomet.Chem., 1996, **526**, 51-58.
- (13.) D.Lexa; J.M.Saveant, J.Am.Chem.Soc., 1982, **104**, 3503-3504.
- (14.) Л.И.Денисович; Ю.А.Устынюк; М.Г.Петерлейтнер; Л.Н.Виноградова; Д.Н.Кравцов, Изв.АН СССР, Сер.хим., 1987, 2635-2636.
- (15.) А.Бочвар; Г.Гальперн, Докл.АН СССР, 1973, **209**, 610-612.
- (16.) E.Osawa Kogaku (Kyoto), 1970, **25**, 854.

- (17.) R.F.Curl; R.E.Smolly, *Science*, 1989, **242**, 1139.
- (18.) H.W.Kroto, *Nature*, 1985, **318**, 162.
- (19.) N.S.Sariciftci; L.Smilowitz; A.J.Heeger; F.Wudl *Science*, 1992, **258**, 1474-1476.
- (20.) L.W.Tutt; A.Kost, *Nature*, 1992, **356**, 225-226.
- (21.) H.S.Nalwa, *Adv.Mater.*, 1993, **5**, 341-358.
- (22.) B.P.Tarasov, *Int.Sci.J.Alternative Energy and Ecology* 2000, **1**, 168.
- (23.) J.Withers; R.Loutfy; T.Love, *Full.Sci.Tech.*, 1997, **5**, 1.
- (24.) L.J.Wilson; D.W.Cagle; T.P.Trash; S.J.Kennel; S.Mirzadeh; J.M.Alford; G.J.Ehrhardt, *Coord.Chem.Rev.*, 1999, **190**, 199-207.
- (25.) D.H.Delville, *Inorg.Chim.Acta.*, 1999, 1-19.
- (26.) D.Astruc, *Acc.Chem.Res.* 2000, **5**, 287-298.
- (27.) H.B.Burgi; E.Blanc; D.Schwarzenbach; S.Liu; Y.Lu; M.M.Kappes; J.A.Ilbers *Angew.Chem., Int.Ed.English.*, 1992, **31**, 640.
- (28.) J.Baker; P.W.Fowler; P.Luzzeretti; M.Malagali; R.Zanai, *Chem.Phys.Lett*, 1991, **184**, 182.
- (29.) A.L.Balch; V.J.Catalano; J.W.Lee; M.M.Olmstead; S.R.Parkin, *J.Am.Chem.Soc.*, 1991, **113**, 8953.
- (30.) R.Taylor, *J.Chem.Soc., Perkins Trans.II.*, 1993, 813.
- (31.) X.P.Yu; Z.L.Cao; R.S.Han, *Chem.Physics*, 1997, **215**, 1-6.
- (32.) L.E.Echegoyen, *Acc.Chem.Res.*, 1998, **31**, 593-601.
- (33.) Q.Xie; E.Prerez-Cordero; L.J.Echegoyen, *J.Am.Chem.Soc.*, 1992, **114**, 3978.

- (34.) J.Chlisstunoff; D.Cliffel; A.J.Bard, Handbook of organic conductive molecules and polymers.1997; Chapter 7, pp 333-411.
- (35.) R.C Haddon; L.E.Brus; K.Raghavachari, Chem.Phys.Lett., 1986, **125**, 459.
- (36.) J.A.Zimmerman; J.R.Eyler; S.B.H.Bahc; S.W.McElvany, J.Chem.Phys., 1991, **94**, 3562.
- (37.) Q.Xie; F.Arias; L.J.Echegoyen, J.Am.Chem.Soc., 1993, **115**, 9818.
- (38.) D.Dubois; K.M.Kadish; S.Flanagan; L.J.Wilson, J.Am.Chem.Soc., 1991, **113**, 7773.
- (39.) C.Jeboulet; A.J.Bard; F.J.Wudl, J.Am.Chem.Soc., 1991, **113**, 5456.
- (40.) R.Tailor; J.P.Hare; A.K.Abdul-Sala; H.W.Kroto, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1990, 1423.
- (41.) A.Rozen; B.Wastberg, J.Chem.Phys, 1989, **90**, 2525.
- (42.) S.Larson; A.Volosov; A.Rozen, Chem.Phys.Lett., 1987, **137**, 501.
- (43.) P.D.Hale, J.Am.Chem.Soc., 1986, **108**, 6087.
- (44.) P.W.Fowler; J.Woolrich, Chem.Phys.Lett, 1986, **127**, 78.
- (45.) H.P.Luthi; J.Almlof, Chem.Phys.Lett, 1987, **135**, 357.
- (46.) R.Tycko; G.Dabbagh; M.J.Rosseinsky; D.W.Murphy; R.M.Fleming; A.P.Ramirez; J.C.Tully, Science, 1991, **253**, 884.
- (47.) F.Negri; G.Orlandi; F.Zerbetto, J.Am.Chem.Soc., 1992, **114**, 2909.
- (48.) A.Warsel; M.Karplus, J.Am.Chem.Soc., 1972, **94**, 5612.
- (49.) R.E.Haufler; J.Conceicao; L.P.F.Chibante; Y.Chai, J.Phys.Chem., 1990, **94**, 8634.
- (50.) D.M.Cox; S.Behal; M.Disco; S.M.Gorun, J.Am.Chem.Soc., 1991, **113**, 2940.

- (51.) D.Dubois; K.M.Kadish; S.Flanagan; L.J.Wilson, J.Am.Chem.Soc., 1991, **113**, 4363.
- (52.) Y.Ohsawa; T.Saji, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1992, **10**, 781.
- (53.) F.Zhou; C.Jehoolet; A.J.Bard, J.Am.Chem.Soc., 1992, **114**, 11004.
- (54.) K.Meerholz; P.Tschunsky; J.Heinze, J.Electroanal.Chem., 1993, **347**, 425.
- (55.) G.E.Scuseria, J.Chem.Phys.Lett, 1991, **180**, 451.
- (56.) M.Opallo Pol.J.Chem., 1993, **67**, 2093.
- (57.) P.M.Allemand; A.Koch; F.Wudl, J.Am.Chem.Soc., 1991, **113**, 1050.
- (58.) M.E.Niyazymbetov; D.H.Evans; S.A.Lerke; P.A.Cahill, J.Phys.Chem., 1994, **98**, 13093.
- (59.) D.E.Cliffel; A.J.Bard, J.Phys.Chem., 1994, **98**, 8140.
- (60.) T.Pradeep; F.D.Souza; G.N.Subbanna; V.Krishan; C.N.R.Rao, Proc.Indian.Acad.Sci.,Chem.Sci, 1992, **103**, 685.
- (61.) G.A.Heath; J.E.McGrady; R.L.Martin, NATO ASI Ser, 1993, **C385**, 595.
- (62.) M.M.Klahed; R.T.Trulove; G.R.Eaton; S.S.Eaton, J.Am.Chem.Soc., 1994, **116**, 3465.
- (63.) D.R.Lawson; D.L.Feldheim; C.A.Foss; P.K.Dorhout, J.Phys.Chem., 1992, **96**, 7157.
- (64.) D.Dubois; M.T.Jones; K.M.Kadish, J.Am.Chem.Soc., 1992, **114**, 6446.
- (65.) P.C.Trulove; R.T.Carlin; G.R.Eaton; S.S.Eaton, J.Am.Chem.Soc., 1995, **117**, 6265-6272.
- (66.) L.Gherghel; M.Baumbarten, Synthetic Metals., 1995, **70**, 1389-1390.
- (67.) T.Kodama; M.Kato; T.Kato, Fullerenes: Recent advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.: Pennington, 1995; p 185.

- (68.) M.T.Jones; R.Subramanian; P.L.Boulas; R.Rataiczak; W.Koh; K.M.Kadish
Fullerenes: Recent advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish,
R.S.Ruoff. N.Y.: Pennington, 1995; pp 229-252.
- (69.) S.Fukuzumi; K.Ohkubo; T.Suenobu; O.Ito; M.Fujitsuka; J.Shao; Fullerenes:
Recent advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff.
N.Y.: Pennington, 2000; pp 68-77.
- (70.) S.Fukuzumi; T.Suenobu; R.Subramanian; K.M.Kadish Fullerenes: Recent
advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.:
Pennington, 1996; p 243.
- (71.) F.D'Souza; C.Caron; R.Subramanian; M.T.Jones; K.M.Kadish Fullerenes:
Recent advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff.
N.Y.: Pennington, 1994; p 768.
- (72.) S.Fukuzumi; T.Suenobu; T.Hirasaka; K.M.Kadish Fullerenes: Recent
advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.:
Pennington, 1997; p 173.
- (73.) K.M.Kadish; X.Gao; E.V.Caemelbecke Fullerenes: Recent advances in
physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.: Pennington,
1997; p 221.
- (74.) X.Gao; E.V.Caemelbecke; S.Materazzi; K.M.Kadish Fullerenes: Recent
advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.:
Pennington, 1997; p 99.
- (75.) R.Subramanian; M.N.Vijayashree; S.L.Meed; K.M.Kadish Fullerenes:
Recent advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff.
N.Y.: Pennington, 1995; p 1150.
- (76.) S.Fukuzumi; I.Nakanishi; T.Suenobu; K.M.Kadish, Fullerenes: Recent
advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.:
Pennington, 1998; pp 1263-1273.

- (77.) S.Fukuzumi; I.Nakanishi; T.Suenobu; K.M.Kadish, *J.Am.Chem.Soc.*, 1999, **121**, 3468-3474.
- (78.) J.J.P.Stewart, *J.Comput.Chem*, 1989, **10**, 221.
- (79.) S.Fukuzumi; J.Maruta, *Inorg.Chim.Acta*, 1994, **226**, 145.
- (80.) M.Ishikawa; S.Fukuzumi, *J.Am.Chem.Soc.*, 1990, **112**, 8864.
- (81.) K.M.Kadish; X.Gao; E.V.Caemelbecke; T.Suenobu; S.Fukuzumi, *J.Am.Chem.Soc.* 2002, **112**, 563-570.
- (82.) L.Fan, *Fullerenes: Recent advances in physics and chemistry*, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.: Pennington, 2000; pp 121-130.
- (83.) M.Eirmann; F.Wudl, *J.Am.Chem.Soc.*, 1994, **116**, 8364.
- (84.) F.D.Souza; J.-pil.Choi; Y.Y.Hsieh; K.Shriver; W.Kutner, *J.Phys.Chem.B*, 1998, **102**, 212-217.
- (85.) F.D.Souza; J.-pil.Choi; W.Kutner, *J.Phys.Chem.*, 1999, **103**, 2892-2896.
- (86.) F.D.Souza; J.-pil.Choi; W.Kutner, *J.Phys.Chem.B*, 1998, **102**, 4247-4252.
- (87.) T.Fuchigami; M.Kasuga; A.Konno, *J.Electroanal.Chem.*, 1996, **411**, 115-119.
- (88.) R.A.Marcus, *Angew.Chem., Int.Ed.English.*, 1993, **32**, 1111.
- (89.) R.A.Marcus, *Annu.Rev.Phys.Chem.*, 1964, **15**, 155.
- (90.) Y.Huang; D.D.M.Wayner, *J.Am.Chem.Soc.*, 1993, **115**, 367-368.
- (91.) F.D'Souza; J.-pil.Choi, *Fullerenes: Recent advances in physics and chemistry*, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.: Pennington, 1998; pp 1276-1290.
- (92.) A.L.Balch; M.M.Olmstead, *Chem.Rev.*, 1998, **98**, 2123-2165.

- (93.) A.L.Balch, In the Chemistry of Fullerenes; World Scientific Publishing Co, Singapore., 1995; p 220.
- (94.) S.A.Lerke; B.A.Parkinson; D.H.Evans; P.J.Fagan, J.Am.Chem.Soc., 1992, **114**, 7808.
- (95.) V.V.Bashilov; P.V.Petrovskii; V.I.Sokolov; S.V.Lindeman; I.A.Guzey; Y.T.Struchkov, Organometallics, 1993, **12**, 991.
- (96.) A.В.Башилов; Б.Л.Туманский; П.В.Петровский; В.И.Соколов Изв.РАН.Сер.Хим., 1994, 1131.
- (97.) В.В.Башилов; В.И.Соколов, Международный семинар "Фуллерены и атомные кластеры" тез.С-Петербург., 1995, 158.
- (98.) C.J.Smart; M.Aldrizzio; I.Flintoss; N.DeRosa; H. Fullerenes: Recent advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.: Pennington, 1997; p 228.
- (99.) V.I.Sokolov; V.V.Bashilov, Platinum Metals Rev., 1998, **42**, 18-24.
- (100.) A.N.Chernega; M.L.H.Green; J.Haggit; A.H.H.Stephens, J.Chem.Soc., Dalton Trans., 1998, 755-767.
- (101.) R.E.Douthwaite; M.L.H.Green; A.H.H.Stephens; J.F.C.Tumer, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1993, 1522.
- (102.) P.J.Fagan; J.C.Calabrese; B.Malone, Acc.Chem.Res., 1992, **25**, 134.
- (103.) D.J.Cardin; C.J.Cardin; A.Todd; F.Banim; M.Pistocchi, J.of Physics and chemistry of solids., 1997, **58**, 1919-1923.
- (104.) L.C.Song; Y.H.Zhu; Q.M.Hu, J.Chem.Res.Synop., 1999, **1**, 56-57.
- (105.) M.N.Bengough; D.M.Thompson; M.C.Baird; G.D.Enright, Organometallics, 1999, **18**, 2950-2952.
- (106.) M.Iglesias; A.Santos Inorg.Chim.Acta., 1996, **248**, 67.

- (107.) P.Zanella; F.Laschi; M.Fontani; C.Mealli; A.Ienco; K.Tang; X.Jin; L.Li, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1999, **6**, 965-970.
- (108.) P.Zanella; F.Laschi; A.Cinquantini; M.Fontani; K.Tang; X.Jin; L.Li *Eur.J.Inorg.Chem.* 2000, **6**, 1345-1350.
- (109.) H.F.Hsu; Y.Du; T.E.Albrecht-Schmitt; S.R.Wilson; J.R.Shapley, *Organometallics*, 1998 , **17**, 1756-1761.
- (110.) M.Rasinkagas; T.T.Pakkanen; T.A.Pakkanen, *J.Organomet.Chem.*, 1994, **476**, C6.
- (111.) X.Xu; P.Zhang; Y.Wang, *Fenzi Kexue Xuebao.*, 1998, **14**, 252-254.
- (112.) I.J.Mavunkal; Y.Chi; S.M.Peng; G.H.Lee, *Organometallics*, 1995, **14**, 4454.
- (113.) Th.Brauna; M.Wohlers; T.Belz; G.Nowitzke; G.Wortmann; Y.Uchida; N.Pfander; R.Schlögl *Catalysis Letters*, 1997, **43**, 167-173.
- (114.) Y.Ishii; H.Hoshi; Y.Hamada; M.Hidai, *Chem.Lett.*, 1994, 801.
- (115.) A.L.Balch; J.W.Lee; B.C.Noll; M.M.Olmstead, *Inorg.Chem.*, 1993, **32**, 3557.
- (116.) A.V.Usatov; K.N.Kudin; E.V.Vorontsov; L.E.Vinogradova; Y.N.Novikov, *J.Organomet.Chem.*, 1996, **522**, 147.
- (117.) Z.Y.Wu; D.D.Cheng; S.Y.Yang; Y.S.Lin; M.X.Zhan; L.S.Zheng, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao.*, 1999, **20**, 846-848.
- (118.) H.Song; K.Lee; J.Park; I.H.Suh, *J.Organomet.Chem.*, 1999, **584**, 361-365.
- (119.) M.Iglesias; B.Gymez-Lor; A.Santos, *J.Organomet.Chem.* 2000, **599**, 8.
- (120.) J.R.Shapley; Y.Du; H.F.Hsu; J.J.Way, *The Electrochem. Soc., Inc.*; Pennington: NJ, 1994, p 1255.
- (121.) S.Zhang; T.L.Brown; Y.Du; J.R.Shapley, *J.Am.Chem.Soc.*, 1993, **115**, 6705.

- (122.) R.S.Koefod; M.F.Hudgens; J.R.Shapley, *J.Am.Chem.Soc.*, 1991, **113**, 8957.
- (123.) A.L.Balch; V.J.Catalano; J.W.Lee, *Inorg.Chem.*, 1991, **30**, 3980.
- (124.) A.L.Balch; V.J.Catalano; J.W.Lee; M.M.Olmstead, *J.Am.Chem.Soc.*, 1992, **114**, 5455.
- (125.) A.L.Balch; J.W.Lee; B.C.Noll; M.M.Olmstead, *Inorg.Chem.*, 1994, **33**, 5238.
- (126.) A.L.Balch; J.W.Lee; B.C.Noll; M.M.Olmstead, *J.Am.Chem.Soc.*, 1995, **117**, 8926-8932.
- (127.) M.Rasinkagas; T.T.Pakkanen; T.A.Pakkanen; M.Ahlgren; J.Rouvinen, *J.Am.Chem.Soc.*, 1993, **115**, 4901.
- (128.) A.L.Balch; D.A.Costa; J.W.Lee; B.C.Noll; M.M.Olmstead, *Inorg.Chem.*, 1994, **33**, 2071.
- (129.) A.L.Balch; D.A.Costa; J.W.Lee; B.C.Noll; M.M.Olmstead, *Inorg.Chem.*, 1996, **35**, 458.
- (130.) J.T.Park; J.J.Cho; H.Song, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1995, 15.
- (131.) K.Lee; C.H.Lee; H.Song; J.T.Park; H.Y.Chang; M.G.Choi, *Angew.Chem., Int.Ed.*, 2000, **39**, 1801-1804.
- (132.) P.J.Fagan; J.C.Calabrese; B.Malone, *Science*, 1991, **252**, 1160.
- (133.) P.J.Fagan; J.C.Calabrese; B.Malone, *J.Am.Chem.Soc.*, 1991, **113**, 9408.
- (134.) C.J.Smart; N.DeRosa, *Fullerenes: Recent advances in physics and chemistry*, Eds. K.M.Kadish, R.S.Ruoff. N.Y.: Pennington, 1998, pp 1160-1169.
- (135.) A.Balch; L.Hao; M.Olmstead, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 1996, **35**, 188.
- (136.) M.M.Olmstead; L.Hao; A.L.Balch, *J.Organomet.Chem.*, 1999, **578**, 85-90.

- (137.) H.F.Hsu; S.R.Wilson; J.R.Shapley, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1997, 1125-1126.
- (138.) A.L.Balch; D.A.Costa; M.M.Olmstead, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, 1996, 2449-2450.
- (139.) A.L.Balch; V.J.Catalano; D.A.Costa; W.R.Fawcett; M.Federco; A.S.Ginwalla; J.W.Lee; M.M.Olmstead; B.C.Noll; K.Winkler, *J.Phys.Chem.Solids.*, 1997, **58**, 1633-1643.
- (140.) N.Martin; L.Sanchez; B.Illescas; I.Perez, *Chem.Rev.*, 1998, **7**, 2527-2548.
- (141.) K.Y.Kay; L.H.Kim; I.C.Oh, *Tetrahedron Lett.* 2000, **41**, 1397-1400.
- (142.) J.M.Hawkins, *Acc.Chem.Res.*, 1992, **25**, 150.
- (143.) D.K.Patel; D.M.Thompson; M.C.Baird; L.K.Thompson; K.F.Preston, *J.Organomet.Chem.*, 1997, 545-546.
- (144.) K.Winkler, 2000; Chapter 10, pp 31-42.
- (145.) J.K.M.Sanders; N.Bampos; Z.Clyde-watson; S.L.Darling; J.C.Hawley; H-J.Kim; C.C.Mak; S.J.Webb *The porphyrin handbook. Inorganoc, Organometallic and coordination chemistry.*; Academic Press: Cambrige, 2000, pp 3-40.
- (146.) D.Mansuy; W.Nastainczyk; V.Ullrich, *Arch.Pharmakol.*, 1974, **285**, 315.
- (147.) M.W.Renner; J.Fajer, *J.Biol.Inorg.Chem.* 2001, 823-830.
- (148.) L.S.Hegedus, *Coord.Chem.Rev* 2000, **204**, 199-307.
- (149.) R.W.Witman; J.A.Weber, *Inorg.Chim.Acta*, 1977, **23**, 263-275.
- (150.) M.B.Davies, *Coord.Chem.Rev*, 1998, **169**, 237-361.
- (151.) C.A.Reed; T.Mashiko; S.P.Bently; M.E.Kastner; W.R.Scheidt; K.Spartalian; G.Lang, *J.Am.Chem.Soc.*, 1979, **101**, 2948.

- (152.) D.A.Clarke; D.Dolphin; R.Grigg; A.W.Johnson; H.A.Pinnock, J.Chem.Soc.C., 1968, 881.
- (153.) Platinum Metals Review 2001, **45**, 107.
- (154.) H.J.Callot; R.Cromer; A.Louati; M.Gross, Nouv.J.Chim., 1984, **8**, 765.
- (155.) H.J.Callot; F.Metz; R.Cromer, Nouv.J.Chim., 1984, **8**, 759.
- (156.) J.P.Collman; E.Rose; G.D.Venborg, J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 1994, 11.
- (157.) L.G.Marzili; P.A.Marzili; J.Halpem, J.Am.Chem.Soc., 1970, **92**, 5752.
- (158.) J.Kwiatek; J.K.Seyler, Organomet.Chem, 1965, **3**, 421.
- (159.) H.J.Callot; E.Schaeffer, Tetrahedron Lett., 1977, 239.
- (160.) H.J.Callot; E.Schaeffer, J.Organomet.Chem., 1978, **145**, 91.
- (161.) H.J.Callot; E.Schaeffer, J.Organomet.Chem., 1980, **193**, 111.
- (162.) D.Brault; P.Neta, J.Am.Chem.Soc., 1981, **103**, 2705.
- (163.) D.Brault; C.Bizet; P.Morliere; M.Rougee; E.J.Santus; R.Swallow, J.Am.Chem.Soc., 1980, **102**, 1015.
- (164.) D.Lexa; J.Mispelter; J.M.Saveant, J.Am.Chem.Soc., 1981, **103**, 6806.
- (165.) M.Peree-Fauvet; A.Gaudemer; P.Boucly; J.Devynck, J.Organomet.Chem., 1976, **120**, 439.
- (166.) D.Dolphin; D.J.Halko; E.Johnson, Inorg.Chem., 1981, **20**, 4348.
- (167.) K.M.Kadish; X.Q.Lin; B.C.Han, Inorg.Chem., 1987, **26**, 4161-4167.
- (168.) R.E.Dessy; L.A.Bares, Acc.Chem.Res., 1972, **5**, 415.
- (169.) G.N.Shrauzer; E.Deutsch, J.Am.Chem.Soc., 1968, **90**, 3341.

- (170.) Comprehensive, Organometallic Chemistry; Pergamon Press: Oxford; New-York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt, 1982; Chapter pi.
- (171.) Р.Д.Рахимов; К.П.Бутин, Изв.РАН, сер.хим. 2000, 55-58.
- (172.) M.C.Helvenston; E.C.Castro, J.Am.Chem.Soc., 1992, **114**, 8490.
- (173.) M.C.Helvenston; E.C.Castro, J.Am.Chem.Soc., 1992, **114**, 8490.
- (174.) J.K.Kochi, Organometallic Mechanisms and Catalysis; Academic Press: New York, 1978.
- (175.) G.K.Yong; R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc., 1983, **105**, 6045.
- (176.) T.Faessler; G.Hunter; D.Guenaner; S.Fielder; B.Eber, J.Organomet.Chem., 1990, **381**, 409.
- (177.) W.P.Fenlhamer; F.Degel; G.Beck Chem.Ber., 1987, **120**, 29.
- (178.) E.P.Kiending; A.F.Cimningham; P.Paglia; D.P.Simn-ions; G.Bernardinelli, Helv.Chim.Acta., 1990, **73**, 386.
- (179.) M.F.Lappert; C.L.Raston; G.L.Rowbotton; B.W.Skelton; A.H.White, J.Chem.Soc., Dalton Trans. , 1984, 883.
- (180.) A.C.Filippou; W.Gruenleitner; P.Kiprov, J.Organomet.Chem., 1991, **410**, 175.
- (181.) K.J.Goldberg; R.G.Bergman, J.Am.Chem.Soc., 1989, **111**, 1285.
- (182.) G.F.P.Warnock; C.L.Moodie; D.E.Ellis, J.Am.Chem.Soc., 1989, **111**, 2131.
- (183.) D.Lexa; J.M.Saveant; D.L.Wang, Organometallics, 1986, **2**, 1428.
- (184.) K.M.Chi; S.R.Frerichs; B.K.Stein; D.W.Blackburn; J.E.Ellis, J.Am.Chem.Soc., 1988, **110**, 163.
- (185.) J.I.Setsune; Y.Ishimaru; A.Seru, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1992, 328.
- (186.) A.W.Jonson; B.S.Meeks, J.Chem.Soc., 1971, 185.

- (187.) K.Nguyen-Van-Duong; A.Gaudemer, *J.Organomet.Chem.*, 1970, **22**, 473.
- (188.) A.Bigotto; G.Costa; G.Mestroni; G.Pellizer; A.Puxeddu; E.Reisenhofer; L.Stefani; G.Tauzher, *Inorg.Chim.Acta Rev*, 1970, **4**, 41.
- (189.) H.L.M.Van Gaal; J.G.M.Van der Linden, *Coord.Chem.Rev*, 1982, **47**, 41-54.
- (190.) J.E.Anderson; C.L.Yao; K.M.Kadish, *Inorg.Chem*, 1986, **25**, 718.
- (191.) K.M.Kadish *Redox Chemistry and Interfacial Behavior of Biological Molecules*; Plenum: New York, 1987; p 27.
- (192.) Р.Д.Рахимов; И.Г.Ильина; К.П.Бутин *Изв.РАН, сер.хим*, 1999, **1**, 71-77.
- (193.) D.W.Clack; N.S.Hush; I.S.Woolsey, *Inorg.Chim.Acta*, 1976, **19**, 129.
- (194.) Р.Д.Рахимов; Е.Р.Милаева; К.П.Бутин, *Изв.РАН, сер.хим.*, 1998, **2**, 289-293.
- (195.) D.Lexa; J.M.Saveant; J.P.Soufflet, *J.Electroanal.Chem*, 1979, **100**, 159.
- (196.) G.B.Majya; B.C.Han; K.M.Kadish, *Langmuir*, 1989, **5**, 645.
- (197.) B.Steiger; A.Ruhe; L.Walder, *Anal.Chem.*, 1990, **62**, 759.
- (198.) Р.Д.Рахимов; Е.Р.Милаева; О.В.Полякова; К.П.Бутин *Изв.РАН, сер.хим*, 1994, 309-312.
- (199.) Ю.Г.Будникова, Дис. Докт. Хим. наук, Казань, 1999.
- (200.) Р.Д.Рахимов; К.П.Бутин, *Изв.РАН, сер.хим*, 1997, 2157-2160.
- (201.) Р.Д.Рахимов; К.И.Грандберг; К.П.Бутин, *Вест.МГУ сер.2 хим*, 1999, **40**, 1-3.
- (202.) R.E.Dessy; R.L.Pohl; R.B.King, *J.Am.Chem.Soc.*, 1966, **88**, 5121-5124.
- (203.) M.Darensbourg, *Progr.Inorg.Chem.*, 1985, **33**, 221-274.

- (204.) Г.А.Артамкина; А.Ю.Мильченко; Н.А.Бумагин; И.П.Белецкая;
О.А.Реутов, Изв.АН СССР, Сер.хим., 1987, **3**, 700-701.
- (205.) Г.А.Артамкина; Л.С.Сим; И.П.Белецкая, ЖОрХ., 1995, **31**, 111.
- (206.) Y.Misumi; Y.Ishii; M.Hidai, Chem.Lett., 1994, 695-698.
- (207.) J.J.Brunet; C.Sidot; P.J.Caubere, J.Organomet.Chem., 1980, **204**, 229-241.
- (208.) G.L.Kiplinger; T.G.Richmond; C.E.Osterberg, Chem.Rev., 1994, 373-431.
- (209.) Г.А.Артамкина; М.М.Штерн; П.К.Сазонов; И.П.Белецкая, ЖОрХ.,
1996, **32**, 1329-1333.
- (210.) Г.А.Артамкина; М.М.Штерн; П.К.Сазонов; И.П.Белецкая, ЖОрХ.,
1996, **32**, 1319-1328.
- (211.) C.P.Andrieux; J.M.Saveant "Electrochemical Reactions" in Investigation of
Rates and Mechanisms; Wiley: New York, 1986; pp 302-390.
- (212.) J.M.Saveant, Bull.Soc.Chim.Fr., 1988, 225-237.
- (213.) C.P.Andrieux; P.Hapiot; J.M.Saveant, Chem.Rev., 1990, **90**, 723-738.
- (214.) J.M.Saveant, Adv.Phys.Org.Chem., 1990, **26**, 1-130.
- (215.) J.Pinson; J.M.Saveant, Electroorg. Synthesis. Festschrift for Manuel M.
Baizer:, 1991, pp 29-44.
- (216.) J.M.Saveant, Nouv.J.Chim., 1992, **16**, 131-150.
- (217.) J.M.Saveant, Tetrahedron, 1994, **50**, 10117-10165.
- (218.) H.J.Callot; R.Cromer; A.Gross, J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 1986, 767.
- (219.) G.Costa; A.Puxeddu; E.Reisenhofer, J.Chem.Soc.,Dalton Trans., 1972,
1519.
- (220.) D.Lexa; J.M.Saveant, Acc.Chem.Res., 1983, **16**, 235.
- (221.) D.Lexa; J.M.Saveant, J.Am.Chem.Soc., 1978, **100**, 3220.

- (222.) H.J.Callot; F.Metz, J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 1982, 947.
- (223.) D.Mansuy; J.P.Battoni; D.Dupre; E.J.Sartori, J.Am.Chem.Soc., 1982, **104**, 3545.
- (224.) R.D.Arasasingham; A.L.Balch; R.L.Hart; L.Latos-Grazynski, J.Am.Chem.Soc., 1990, 7566-7571.
- (225.) D.Lancon; P.Cocolis; R.Guilard; K.M.Kadish, J.Am.Chem.Soc., 1984, **106**, 4472.
- (226.) R.Rieder; B.Krautler, J.Am.Chem.Soc. 2000, **122**, 9050.
- (227.) M.Prato; M.Maggini, Acc.Chem.Res., 1998, **31**, 519.
- (228.) K.Y.Kay; L.H.Kim; I.C.Oh, Tetrahedron Lett. 2000, **41**, 1397.
- (229.) D.Guldi; M.Maggini; G.Scorrano; M.Prato, J.Am.Chem.Soc., 1997, **119**, 974-980.
- (230.) М.А.Юровская; И.В.Трушков, Изв.Ан.Сер.Хим. 2002, **3**, 343-413.
- (231.) M.Baizer; H.Lund, Org. Electrochem. An Introduction and Guide, New York, 1987; Chapter 261.
- (232.) И.В.Гаврилова; М.И.Гельфман; В.М.Кисилева; В.В.Разумовский, Журн.неорган.химии., 1974, 19, 3045-3049.
- (233.) Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия.Москва, 1978.
- (234.) C.Amatore; M.Azzabi; A.Jutand, J.Organomet.Chem., 1989, **363**, C41-C45.
- (235.) F.R.Hartley Comprehensive, Organometallic chemistry.; Pergamon Press: Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt., 1982; Chapter 39, pp 471-762.
- (236.) L.I.Denisovich; S.P.Gubin, J.Organomet.Chem., 1973, **57**, 87-97.
- (237.) S.Gubin; S.Smirnova; L.Denisovich; A.Lubovich, J.Organomet.Chem., 1971, **30**, 243-255.

- (238.) Т.В.Магдесиева; В.В.Башилов; С.И.Горельский; В.И.Соколов;
К.П.Бутин Изв.РАН.Сер.Хим., 1994, 2153-2158.
- (239.) P.Boulas; M.T.Jones; K.M.Kadish; R.S.Ruoff; D.C.Lorents; D.S.Tse
Fullerenes: Recent advances in physics and chemistry, Eds. K.M.Kadish,
R.S.Ruoff. N.Y.: Pennington, 1994; p 995.
- (240.) W.P.Anderson; W.D.Edwards; M.C.Zerner, Inorg.Chem., 1986, **25**, 2728.
- (241.) A.Gavadean; H.J.Callot; M.Gross, Inorg.Chem., 1979, **18**, 201-206.
- (242.) J.W.Buchler Porphyrins and Metalloporphyrins; Elsevier: Amsterdam, 1975,
p 157.
- (243.) G.N.Schrauser; R.J.Windgassen, J.Am.Chem.Soc., 1966, **88**, 3738-3743.
- (244.) A.Giradeau; H.J.Callot; J.Jordan, J.Am.Chem.Soc., 1979, **101**, 3857.
- (245.) F.M.Beringer; R.A.Falk, J.Chem.Soc., 1964, **11**, 4442.
- (246.) P.J.Chmielewski; L.Latos-Grazynski; T.Glowiak, J.Am.Chem.Soc., 1996,
118, 5690-5701.
- (247.) D.M.Grove; G.van Koten; W.P.Mul; A.A.H.van der Zeijden; J.Terheiden;
M.C.Zoutberg; C.H.Stam, Organometallics, 1986, **5**, 322.
- (248.) D.M.Grove; G.van Koten; P.Mul; R.Zoet; J.G.M.Van der Linden; J.Legters;
J. E. J. S.; N.W.Murrall; A.J.Welch, Inorg.Chem., 1988, **27**, 2446.
- (249.) D.M.Grove; G.van Koten; R.Zoet; N.W.Murrall; A.J.Welch,
J.Am.Chem.Soc., 1983, **105**, 1379.
- (250.) L.A.van der Kuil; H.Luitjes; D.M.Grove; J.W.Zwikker; van der Linden;
A.M.Roelofsen; L.W.Jenneskens; W.Drenth; W.G.van Koten,
Organometallics, 1994, **13**, 468.
- (251.) T.Wondimagegen; A.Ghosh, J.Am.Chem.Soc. 2001, **123**, 1543.

- (252.) U.Ermiler; W.Grabarse; S.Shima; M.Goubeaud; R.K.Thauer, *Science*, 1997, **278**, 1457.
- (253.) M.Kumar, *Chem.Rev.*, 1996, **96**, 2515.
- (254.) M.Durandetti; J.-Y.Nedelec; J.Perichon, *J.Org.Chem.*, 1996, **61**, 1748.
- (255.) M.S.Mubarak; M.Pagel; L.M.Marcus; D.G.Peters, *J.Org.Chem.*, 1998, **63**, 1319.
- (256.) P.J.Schebler; B.S.Mandimutsira; C.G.Riordan; L.M.Liable-Sands; C.D.Incarvito; A.L.Rheingold, *J.Am.Chem.Soc.* 2001, **123**, 331.
- (257.) Yu.H.Budnikova; J.Perichon; D.G.Yakhvarov; Yu.M.Kargin; O.G.Sinyashin, *J.Organomet.Chem.* 2001, **186**, 630.
- (258.) Yu.H.Budnikova; D.G.Yakhvarov; Yu.M.Kargin *Mend.Comm.*, 1997, 267.
- (259.) R.Guilard; K.M.Kadish, *Chem.Rev.*, 1988, **88**, 1121-1146.
- (260.) G.N.Schrauser; L.P.Lee; J.W.Sibert, *J.Am.Chem.Soc.*, 1970, 2997-3005.
- (261.) G.Costa, *Pure Appl.Chem.*, 1972, **30**, 335-352.
- (262.) A.J.Downard, *Electroanalysis* 2000, **12**, 1085-1096.
- (263.) M.Delamar; R.Hitmi; J.Pinson; J.M.Saveant, *J.Am.Chem.Soc.*, 1992, **114**, 5883-5884.
- (264.) G.N.Schrauser *Inorganic synthesis.*; McGraw-Hill Book Company Inc.: New York, 1974, p 61.
- (265.) I.I.Bilkis; B.A.Selivanov; V.D.Shteingarts *Rev.Chem.Intermed.*, 1993, 19, 463.
- (266.) И.Г.Мочалина, Дисс. Канд. Хим. Наук, МГУ, 1964.
- (267.) G.J.Relly; W.E.McEwen, *Tetrahedron Letters*, 1968, 1231.

- (268.) B.F.M.Beringer; R.A.Falk; M.Karniol; I.Lillien; M.Mausner; E.Sommer, J.Am.Chem.Soc., 1959, 342.
- (269.) G.N.Schrauser; L.P.Lee, J.Am.Chem.Soc., 1970, **92**, 1551.
- (270.) T.Nakunai; I.Yamamoto; Naito; N.Nakamoto, Bull.Chem.Soc.Jpn., 1976, **49** (11), 3042.
- (271.) Inorganic Syntheses, McGraw-Hill Book Co, Inc, New York, 1974, **11**, 62.
- (272.) Beilshtein, **26**, 2056.
- (273.) В.В.Башилов; П.В.Петровский; В.И.Соколов, Изв.Ан.Сер.Хим., 1993, 428.

Автор выражает искреннюю и глубокую благодарность профессору, д.х.н. Соколову Вячеславу Ивановичу, к.х.н Башилову Василию Васильевичу а также студенту 5-го курса Иванову Петру Сергеевичу за проявленное участие и помощь в работе.